



**Ana Teresa Lemos
Pereira Saúde Reis**

**Impacto do mercúrio na saúde humana: Aveiro
como caso de estudo**



**Ana Teresa Lemos
Pereira Saúde Reis**

Impacto do mercúrio na saúde humana: Aveiro como caso de estudo

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Professora Dr.^a Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar e do Professor Dr. Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais, por todos estes anos de paciência e confiança, pelo incentivo nos estudos e pelo apoio que sempre me deram na realização dos meus projectos. Em especial por serem os meus pilares e por fazerem de mim o que sou hoje. Vocês são os verdadeiros mestres!

Aos meus irmãos Afonso e Jota, por me fazerem sempre sorrir.

Ao Pedro, fonte de permanente incentivo e amor no trabalho e na vida.

Aos meus avós.

Aos meus amigos.

A todos vocês dedico este trabalho.

O júri

Presidente

Prof. Dr. João António Batista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Cristina Guiomar Antunes
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Armando da Costa Duarte
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Maria Eduarda da Cunha Pereira
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos a muitos e tantos Professores, familiares e amigos. Bem sei que corro o risco de não conseguir dar esse 'muitíssimo obrigada' como é merecido, porque é difícil exprimir o meu agradecimento a todos os que de alguma forma contribuíram para o bom rumo desta caminhada.

Mais do que qualquer outra pessoa, a Prof.^a Doutora Eduarda Pereira, minha orientadora, merece o primeiro agradecimento. Sempre disponível para esclarecer dúvidas, sempre preocupada em seguir o meu trabalho e as minhas preocupações. Sou eternamente grata pela orientação, optimismo e apoio, bem como pelo imenso carinho com que me recebeu.

Também ao Prof. Doutor Armando Duarte, meu co-orientador, pela boa disposição e por me ter acolhido no seu grupo de trabalho.

À Sónia, pela amizade, paciência, apoio e colaboração indispensável na realização deste trabalho.

À Mónica pela paciência e pelo esclarecimento de todas as dúvidas.

À Clárisse pela ajuda na obtenção e análise das amostras.

A todos os colegas de Laboratório, pelo auxílio, acolhimento e amizade e, sobretudo por tornarem os dias cinzentos mais coloridos.

Ao Departamento de Química, em especial ao CESAM, pela oportunidade concedida e por disponibilizar todas as condições necessárias à realização deste trabalho.

Não posso também deixar de agradecer a cooperação de todos os funcionários do cabeleireiro "O Afunilado", do Sr. Jorge (pai e filho), do Sr. Manuel Rodrigues, bem como o Laboratório de Controlo de Qualidade da Bresfor, ajudas indispensáveis na obtenção e análise de amostras.

Com outro tipo de apoio, fora do mundo de trabalho, todos os meus amigos e familiares merecem um lugar especial nestes agradecimentos. Obrigada pela força e coragem!

Há muito mais a quem agradecer... A todos aqueles que, embora não mencionados, me concederam com seus inestimáveis apoios em distintos momentos, aqui fica o meu reconhecido e carinhoso agradecimento!

palavras-chave

Mercúrio; Contaminação ambiental; Cadeia alimentar; Saúde Pública.

Resumo

Situada no Complexo Químico de Estarreja, uma fábrica que produzia cloro e soda com recurso a células de mercúrio esteve activa durante 50 anos. As emissões atmosféricas, bem como os efluentes líquidos, causaram contaminação no ambiente vizinho. Embora a produção por este processo tenha sido completamente cessada em 2002, a contaminação com mercúrio da área próxima do Complexo Químico ainda é significativa. O principal objectivo deste trabalho consistiu em avaliar os actuais níveis de mercúrio na área próxima da fábrica em vários compartimentos ambientais e a eventual incorporação do mesmo na cadeia alimentar, bem como os potenciais riscos para a população local de Estarreja. Os dados aqui apresentados constituem o primeiro estudo integrado da potencial contaminação com mercúrio das cadeias alimentares terrestre e aquática da zona de Estarreja, podendo o metal atingir o Ser Humano.

Foram recolhidas amostras de solo em campos agrícolas que rodeiam o Complexo Químico de Estarreja; foram também analisadas amostras da planta forrageira e legumes mais comuns na região, água de poços e de um ribeiro usadas para rega, e várias espécies de peixe capturadas na Ria de Aveiro, com o objectivo de adquirir conhecimento acerca da contaminação com mercúrio na cadeia alimentar terrestre e aquática. Para avaliar a exposição da população, foram analisadas amostras de cabelo de residentes locais. A concentração de mercúrio total na camada superficial do solo (0-15 cm) foi muito variável (0.010 a 91 mg kg^{-1}), embora os níveis mais elevados se encontrem confinados numa área delimitada. Nas amostras de planta forrageira, de um modo geral encontraram-se níveis mais elevados de mercúrio nas raízes do que nas partes aéreas, e os níveis do metal nas plantas estão relacionados com a concentração do metal no solo. Todas as amostras de água consideradas apresentaram níveis de mercúrio inferiores ao limite definido na legislação Portuguesa ($1.0 \mu\text{g L}^{-1}$), tendo sido verificado o mesmo para todas as amostras de peixe. Também os legumes analisados apresentaram uma concentração máxima de 0.17 mg kg^{-1} . Estes resultados demonstram que, de um modo geral, os alimentos não se encontram contaminados e não devem ser responsáveis por uma exposição significativa do Ser Humano ao mercúrio.

Os níveis de mercúrio encontrados no cabelo da população de Estarreja podem ser considerados dentro dos limites normais, de acordo com as *guidelines* da Organização Mundial de Saúde, sugerindo que a população local não está a ser afectada pelo mercúrio que ainda permanece no ambiente.

Apesar de a região de Estarreja ter sido submetida a décadas de emissões de mercúrio, actualmente este metal apenas é encontrado em concentrações relevantes em áreas bem delimitadas, e não parece constituir um risco para a população local, se o uso destas áreas for restringido e monitorizado. Para interpretar os dados obtidos utilizou-se uma relação Fonte – Vias de Exposição – Receptor, que permite fazer conexão entre a contaminação provocada pela fábrica de cloro-soda de Estarreja e a população local. Este trabalho permite complementar os resultados de trabalhos anteriormente realizados sobre a presença de mercúrio no ambiente aquático, contribuindo para um maior conhecimento da actual situação de contaminação com mercúrio da zona de Estarreja.

keywords

Mercury; Environmental pollution; Food web; Public Health

abstract

A mercury–cell chlor-alkali plant operated in Estarreja (North-western Portugal) for 50 years and caused widespread contamination of the neighbouring environment. Although production by this process ceased in 2002, mercury (Hg) contamination from the existing plant remains significant. The main objective of this study was to investigate mercury impact on the nearby environment and potential risks to local population. To assess the level of contamination soil samples were collected from agricultural fields in the vicinity of the chlor-alkali plant, extending the study by taking samples of the predominant vegetation suitable for animal and human consumption, water samples, and several fish species from a nearby coastal lagoon, with the aim of gaining a preliminary insight into the potential for contamination of the terrestrial and aquatic food web. In order to determine population exposure to mercury, hair samples were collected from local residents. Total mercury concentration in the 0–15 cm layer of soil was found to be highly variable, ranging between 0.010 and 91 mg kg⁻¹, although mercury contamination of soils was found to be restricted to a confined area. *Lolium perenne* roots contained between 0.0070 and 2.0 mg kg⁻¹, and there is evidence that root systems uptake mercury from the soil. Levels of mercury in the aerial parts of plants ranged between 0.018 and 0.98 mg kg⁻¹. It appears that higher mercury concentration in soils and roots implies higher mercury concentration in leaves.

Total mercury concentrations in water samples ranged between 12 and 846 ng L⁻¹, all samples presenting concentrations below the maximum level allowable for drinking water defined in the Portuguese law (1.0 µg L⁻¹).

Mercury levels in all fish samples were below the maximum limit defined in the Portuguese law (0.5 mg kg⁻¹), ranging from 0.0040 to 0.24 mg kg⁻¹. Also, vegetables collected presented maximum mercury concentration of 0.17 mg kg⁻¹. These results show that, in general, food is not contaminated and should not be responsible for major Human exposure to the metal.

Mercury determined in Human hair samples can be considered within normal limits, according to WHO guidelines suggesting that it is not affecting the local population. Despite being subject to decades of mercury emissions, nowadays this pollutant is only found in limited small areas and must not constitute a risk for Human health, should these areas be restricted and monitored.

A Source-Pathway-Receptor conceptual framework was used for a preliminary assessment of risks arising from historical mercury contamination. Considering the present data, it appears that the population from Estarreja is currently not being affected by mercury levels that still remain in the environment.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. DESCRIÇÃO SUMÁRIA DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E UTILIZAÇÕES DO MERCÚRIO	1
1.1.1. <i>Ciclo biogeoquímico do mercúrio</i>	<i>4</i>
1.1.2. <i>Efeitos do mercúrio na saúde Humana</i>	<i>7</i>
1.2. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL COM MERCÚRIO: O EXEMPLO DAS FÁBRICAS DE CLORO-SODA	10
1.3. PROBLEMAS DE POLUIÇÃO NA RIA DE AVEIRO	12
1.3.1. <i>Trabalhos já realizados sobre a presença de mercúrio na região de Aveiro.....</i>	<i>14</i>
1.4. ÂMBITO E OBJECTIVOS DO TRABALHO REALIZADO	20
2. ÁREA DE ESTUDO.....	25
2.1. ESTUDO PRELIMINAR PARA ESCOLHA DA ÁREA DE ESTUDO	25
2.2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	27
2.2.1. <i>Enquadramento geográfico e dados demográficos</i>	<i>27</i>
2.2.2. <i>Identificação das áreas de estudo</i>	<i>28</i>
2.3. AMOSTRAGEM	30
2.3.1. <i>Solo.....</i>	<i>30</i>
2.3.2. <i>Plantas de forragem</i>	<i>31</i>
2.3.3. <i>Água</i>	<i>32</i>
2.3.4. <i>Legumes.....</i>	<i>33</i>
2.3.5. <i>Peixe.....</i>	<i>34</i>
2.3.6. <i>Cabelo</i>	<i>35</i>
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1. PARÂMETRO AVALIADOS EM CADA MATRIZ.....	40
3.2. METODOLOGIAS	41
3.2.1. <i>Mercúrio total em amostras sólidas.....</i>	<i>41</i>
3.2.2. <i>Mercúrio nas amostras de água.....</i>	<i>41</i>
3.2.3. <i>pH e carbono total e orgânico.....</i>	<i>42</i>
3.3. CONTROLO DE QUALIDADE	42
4. RESULTADOS.....	44
4.1. SOLOS.....	44
4.2. PLANTAS DE FORRAGEM	55
4.3. ÁGUA	62
4.4. LEGUMES.....	64

4.5.	PEIXE.....	67
4.6.	CABELO.....	71
5.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	80
6.	CONCLUSÃO	85
7.	BIBLIOGRAFIA.....	87

Índice de Tabelas

TABELA 1 - PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO MERCÚRIO.	3
TABELA 2 – RELAÇÃO ENTRE A FORMA QUÍMICA, PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO MERCÚRIO (SALOMONS <i>ET AL.</i> , 1984; BUENO, 1990).	4
TABELA 3 - MECANISMOS DE ABSORÇÃO E ELIMINAÇÃO E EFEITOS NA SAÚDE DAS DIFERENTES ESPÉCIES MERCURIAIS.	9
TABELA 4 – COMPARAÇÃO DAS EMISSÕES DE MERCÚRIO DA UNITECA (ESTARREJA), EM PORTUGAL E NA EUROPA ENTRE 1998 E 2002 (ADAPTADO DE OSPAR COMMISSION, 2006)	13
TABELA 5 - TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE A CONTAMINAÇÃO COM MERCÚRIO DA RIA DE AVEIRO.	16
TABELA 6 - NÍVEIS DE MERCÚRIO (MG KG ⁻¹) NOS SOLOS DAS QUATRO LOCALIDADES CONSIDERADAS NO ESTUDO PRELIMINAR.	26
TABELA 7 - ESPÉCIES DE LEGUMES USADAS NO ÂMBITO DESTE ESTUDO.	34
TABELA 8 – ESPÉCIES DE PEIXES USADOS NESTE ESTUDO, LOCAL DE CAPTURA OU DE COMPRA (ENTRE PARÊNTESIS ENCONTRA-SE INDICADO O NÚMERO DE EXEMPLARES OBTIDOS).	35
TABELA 9 – PARÂMETROS AVALIADOS EM CADA UMA DAS MATRIZES ANALISADAS NO ÂMBITO DESTE TRABALHO.	40
TABELA 10 – RECUPERAÇÃO MÉDIA (GRAU DE CONFIANÇA 95%) RELATIVA AOS VALORES CERTIFICADOS DE MERCÚRIO TOTAL OBTIDA PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA UTILIZADOS PARA CADA UMA DAS MATRIZES ESTUDADAS.	43
TABELA 11 – CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO TOTAL (MG KG ⁻¹) NOS SOLOS AMOSTRADOS.	44
TABELA 12 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS RESULTADOS REFERENTES AOS PARÂMETROS DETERMINADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLOS (PH, % CARBONO TOTAL E ORGÂNICO).	46
TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO TOTAL (MG KG ⁻¹) DETERMINADAS EM SOLOS NOUTROS ESTUDOS.	49
TABELA 14 – COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R) ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO SOLO E O PH, CARBONO TOTAL E ORGÂNICO	52
TABELA 15 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O AZEVÉM.	56
TABELA 16 – COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (A=0.05) ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO NO SOLO E AS DIVERSAS PARTES DO AZEVÉM.	60
TABELA 17 – CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E REACTIVO (NG L ⁻¹) NAS AMOSTRAS DE ÁGUA RECOLHIDAS.	62
TABELA 18 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS LEGUMES.	64
TABELA 19 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA OS RESULTADOS OBTIDOS PARA O PEIXE	67
TABELA 20 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS RESULTADOS RELATIVOS À CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO CABELO DA POPULAÇÃO DE ESTARREJA.	72

TABELA 21 – DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ALGUMAS VARIÁVEIS NA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO CABELO.....	73
TABELA 22 – TEORES DE MERCÚRIO NA POPULAÇÃO PORTUGUESA E EM OUTROS PAÍSES.....	78

Índice de Figuras

FIGURA 1 – A) MERCÚRIO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	1
FIGURA 2 – MODELO CONCEPTUAL DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO.....	7
FIGURA 3 – ESQUEMA DE UMA CÉLULA COM CÁTODO DE MERCÚRIO.	10
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRODUÇÃO DE CLORO E SODA, ENVOLVENDO CÉLULAS DE MERCÚRIO.	11
FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DAS FÁBRICAS DE CLORO-SODA NA EUROPA. EM DESTAQUE, A FÁBRICA DE ESTARREJA (P/I).	13
FIGURA 6 – DIAGRAMA FONTE – VIAS DE EXPOSIÇÃO – RECEPTOR. NESTE DIAGRAMA ESTÃO EXEMPLIFICADAS AS VIAS DE EXPOSIÇÃO QUE FAZEM A LIGAÇÃO ENTRE O EMISSOR (FÁBRICA DE CLORO-SODA) E O RECEPTOR (SER HUMANO).	23
FIGURA 7 - LOCALIDADES CONSIDERADAS PARA O ESTUDO E RESPECTIVAS DISTÂNCIAS, EM LINHA RECTA, AO COMPLEXO QUÍMICO DE ESTARREJA.	25
FIGURA 8 – <i>Boxplot</i> DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO PARA AS QUATRO LOCALIDADES CONSIDERADAS NO ESTUDO PRELIMINAR.	26
FIGURA 9 - LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE ESTARREJA.	28
FIGURA 10 – <i>Lolium perenne</i>	32
FIGURA 11 – RECOLHA DE AMOSTRAS DE ÁGUA.....	33
FIGURA 12 – LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO CONSIDERADAS NESTE TRABALHO.	37
FIGURA 13 – ÁREAS DE ESTUDO 1 E 2.....	38
FIGURA 14 – PORMENOR DA VALA DE S. FILIPE AO LONGO DOS CAMPOS AGRÍCOLAS. ESTAS IMAGENS FORAM TIRADAS EM CAMPOS DA ÁREA DE ESTUDO 1. É POSSÍVEL VERIFICAR A PROXIMIDADE DA VALA ÀS CULTURAS EXISTENTES.	39
FIGURA 15 - <i>Boxplot</i> DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO PARA OS SOLOS. A) ÁREA DE ESTUDO 1 – NÃO CONTAMINADA; B) ÁREA DE ESTUDO 1 –CONTAMINADA; C) ÁREA DE ESTUDO 2.....	46
FIGURA 16 – CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO (mg kg^{-1}) NAS AMOSTRAS DE SOLO DA ÁREA DE ESTUDO 1.	53
FIGURA 17 - CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO (mg kg^{-1}) NAS AMOSTRAS DE SOLO DA ÁREA DE ESTUDO 2.	54
FIGURA 18 – <i>Boxplot</i> DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO PARA O <i>Lolium perenne</i> . A) COMPLETO; B) PARTE AÉREA; C) RAIZ.	57
FIGURA 19 – RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NOS SOLOS, RAIZ E PARTE AÉREA DE <i>Lolium perenne</i>	59
FIGURA 20 - <i>Boxplot</i> DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO PARA OS LEGUMES. A) TOTAL; B) MERCADO; C) CAMPO.	65
FIGURA 21 - <i>Boxplot</i> DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO PARA O PEIXE. A) TOTAL; B) RIA DE AVEIRO; C) OCEANO ATLÂNTICO.....	69
FIGURA 22 – <i>Boxplot</i> DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL NO CABELO PARA A TOTALIDADE DOS RESULTADOS E PARA OS SUBGRUPOS HOMENS E MULHERES.	74

FIGURA 23 – RELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE REFEIÇÕES DE PEIXE POR SEMANA E A CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO CABELO.....	76
FIGURA 24 – COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS.....	84

1. Introdução

1.1. Descrição sumária das principais características, propriedades e utilizações do mercúrio

O elemento mercúrio é um metal pesado, líquido à temperatura e pressão ambiente, de cor branco-prateada, que apresenta baixa solubilidade em água e lípidos (Figura 1a). O mercúrio ocorre naturalmente no ambiente, podendo encontrar-se em três estados de oxidação (0, +1, +2), em geral facilmente interconvertíveis na natureza. O mercúrio pode apresentar-se em diversas formas e existe num grande número de espécies químicas, nomeadamente como mercúrio elementar, espécies orgânicas e inorgânicas. Cada espécie apresenta solubilidade, reactividade e toxicidade próprias, e, consequentemente, comporta-se de modo diferente no ambiente, tendo também impacto distinto nos ecossistemas e na saúde.



Figura 1 – a) Mercúrio à temperatura ambiente.

b) Cinabre

O mercúrio metálico ou elementar, no estado de oxidação zero (Hg^0) existe na forma líquida à temperatura ambiente, é volátil e liberta um gás monoatômico: o vapor de mercúrio.

Compostos inorgânicos de mercúrio, também chamados sais de mercúrio, são formados a partir da combinação dos iões mercuroso (Hg^+) e mercúrico (Hg^{2+}) com

elementos como cloro, enxofre e oxigénio, e apresentam-se geralmente na forma de pó ou cristal branco, com excepção do sulfureto de mercúrio (cinabre, HgS - Figura 1b), que é vermelho e fica preto quando exposto à luz. Os sais de mercúrio são suficientemente voláteis para existirem como gás, porém a sua solubilidade e reactividade conduzem a uma deposição mais rápida que a do elemento mercúrio. As suas propriedades físico-químicas estão relacionadas com o anião ao qual o metal está ligado. O sulfato de mercúrio (HgSO_4), por exemplo, possui elevada solubilidade em água, enquanto o cloreto de mercúrio (HgCl_2) é bastante solúvel em solventes orgânicos. O cloreto mercurioso ou calomelano, Hg_2Cl_2 , ocasionalmente ainda usado em medicina, e o fulminato de mercúrio $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, detonador usado em explosivos, são exemplos de sais de mercúrio bastante comuns (Nascimento *et al.*, 2001; Azevedo, 2003; Adeniji, 2004).

Quando se liga ao carbono, através da ligação covalente C-Hg, o mercúrio forma compostos orgânicos chamados organomercuriais que são encontrados nos solos, na água e nos organismos aquáticos. O metilmercúrio é considerado a espécie mais tóxica dos compostos organomercuriais, sendo facilmente incorporado pela biota. A transformação da forma inorgânica na forma metilada ocorre em sedimentos, águas e solos (USEPA, 1997). A ligação carbono-mercúrio é quimicamente estável, não sendo quebrada nem em água, nem por ácidos ou bases fracos (Mayasa, 2001; Azevedo, 2003). O metilmercúrio é a principal causa das doenças e intoxicações por mercúrio que causaram grandes desastres como o da Baía de Minamata, no Japão (1958) ou no Iraque (1971-72).

As propriedades físico-químicas do mercúrio, resumidas na Tabela 1, permitem que seja vastamente utilizado, principalmente na indústria (USEPA, 1997). Na Tabela 2 são apresentadas algumas dessas aplicações, de acordo com a forma química do metal.

Tabela 1 - Propriedades químicas e físicas do mercúrio.

Símbolo	Hg
Número Atómico	80
Tabela Periódica	Grupo 12
	Período 6
	Bloco D
Configuração electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Classificação	Metal de transição
Massa molar (g mol ⁻¹)	200.59
Estado físico (T amb.)	Líquido
Densidade a 25 °C (g cm ⁻³)	13.456
Ponto de fusão	234.43 K (-38.87°C)
Ponto de ebulição	629.88 K (356.58°C)
Ponto crítico	1750 K; 172 MPa
Capacidade calorífica (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	27.983
Isótopos naturais	¹⁹⁴ Hg, ¹⁹⁶ Hg, ¹⁹⁷ Hg, ¹⁹⁸ Hg, ¹⁹⁹ Hg, ²⁰⁰ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰² Hg, ²⁰³ Hg, ²⁰⁴ Hg, ²⁰⁶ Hg

A aplicação industrial do mercúrio e seus compostos no passado, bem como o seu uso difundido na agricultura devido ao uso de organomercuriais em pesticidas e fungicidas, tem resultado em sérios problemas de contaminação de solos, águas e sedimentos (Heaven *et al.*, 2000). Dependendo da condição física, química ou biológica, os compostos de mercúrio nos sistemas aquáticos podem ser interconvertidos e passar do sedimento para a fase aquosa, acumulados pelos organismos aquáticos, perdidos para a atmosfera ou transportados como material particulado para locais não contaminados, no chamado “ciclo biogeoquímico do mercúrio” (Kudo, 1992; USEPA, 1997).

Tabela 2 – Relação entre a forma química, propriedades, características e aplicações do mercúrio (Salomons *et al.*, 1984; Bueno, 1990).

Forma Química	Propriedades e Características	Aplicações
Metal	Líquido à temperatura ambiente, expansão volumétrica uniforme numa gama vasta de temperaturas, tensão superficial elevada, não aderência a superfícies vítreas	Aparelhos de medição de pressão e temperatura: termómetros, barómetros, manómetros
	Baixa resistência eléctrica e elevada condutividade térmica	Materiais eléctricos e electrónicos, agente termostatzante
	Elevado potencial de oxidação, em relação ao H ₂	Indústria de cloro e soda
	Facilidade de formação de amálgamas com outros metais	Metalurgia, odontologia, exploração mineira
Compostos inorgânicos	Elevada estereoespecificidade	Catálise na indústria de polímeros sintéticos
Compostos orgânicos	Poder de assepsia por oxidação de matéria orgânica	Insecticidas, bactericidas, fungicidas

1.1.1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado pelas várias vias que este composto pode seguir no ambiente, das quais se destacam a libertação do solo e da água para a atmosfera e transporte, seguido da deposição atmosférica do mercúrio na água e no solo. Quando em contacto com solos ou sedimentos, pode ocorrer sorção e acumulação do mercúrio na forma insolúvel (HgS) e/ou metilação/demetilação, por acção de microrganismos. O ciclo envolve ainda a precipitação (mecanismo principal envolvido no transporte de mercúrio da atmosfera para águas e solos), bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reintegração na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (Bisnoti *et al.*, 2004).

Uma vez libertado para a atmosfera, seja através de fontes naturais ou antropogénicas e independente da forma química, estabelece-se um ciclo global para o mercúrio, sendo o metal transportado e distribuído entre os diferentes compartimentos ambientais. Durante o ciclo biogeoquímico, o mercúrio sofre transformações químicas e físicas, mudando de um estado de oxidação para outro. Estas transformações envolvem uma série de reacções químicas complexas, onde os compostos de mercúrio e o mercúrio elementar são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres. A conversão entre as diferentes espécies do mercúrio é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e do seu enriquecimento biológico (Micaroni *et al.*, 2000; Souza *et al.*, 2000; UNEP, 2002).

A transferência do mercúrio gasoso (Hg^0) entre os diversos compartimentos é controlada pela temperatura, pressão, humidade e pelo gradiente de concentração. Se um compartimento tem uma concentração de Hg^0 maior que outro, dar-se-á um transporte do compartimento de maior para o de menor concentração (Mayasa, 2001). Importantes processos, tais como sorção e precipitação em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e formação de complexos com a matéria orgânica regulam as interacções do mercúrio no ambiente, influenciando o seu comportamento químico. A diversidade de formas químicas do mercúrio deve-se ao facto deste elemento formar vários complexos iónicos solúveis, com variados graus de estabilidade e à possibilidade de vários estados de oxidação. A formação de complexos mercuriais depende do tipo e concentração dos ligantes envolvidos. Desta forma, a especiação (entendida como as diversas espécies em que o metal se pode encontrar), assim como as características físico-químicas do sistema, determinam a distribuição do metal entre as fases sólidas e líquidas, controlando a mobilidade e disponibilidade do mercúrio no ambiente (Melamed *et al.*, 2002).

De uma forma simplificada, o ciclo biogeoquímico do mercúrio envolve as seguintes etapas (Figura 2) (Steinnes, 1995; Micaroni *et al.*, 2000; Souza *et al.*, 2000):

- Libertação de mercúrio a partir de fontes naturais (ex: erupções vulcânicas, rochas, gaseificação da crosta terrestre) ou fontes antropogénicas (ex: indústria, exploração mineira) para o ambiente (atmosfera, água, sedimentos e solos);

- Na atmosfera o mercúrio elementar (forma gasosa) é convertido em espécies solúveis em água, podendo ser oxidado pelo oxigénio do ar;
- Através de deposição atmosférica, que pode ser húmida ou seca, o mercúrio precipita com as chuvas e materiais particulados, depositando-se nos solos e águas superficiais;
- Principalmente em ambientes aquáticos, mas também no solo, sob determinadas condições físico-químicas, ou pela acção de microrganismos, os iões de mercúrio dos compostos inorgânicos podem ligar-se a grupos orgânicos, transformando-se em compostos orgânicos de mercúrio (como por exemplo, metilmercúrio e dimetilmercúrio). Os iões de mercúrio também podem ser reduzidos a Hg^0 ou associar-se aos grupos -S disponíveis, dando origem a HgS insolúvel;
- Parte do mercúrio depositado no solo e na água pode ser transformada lentamente em espécies voláteis sendo reemitido para a atmosfera, mas parte pode entrar na cadeia alimentar, onde sofre bioacumulação e biomagnificação.

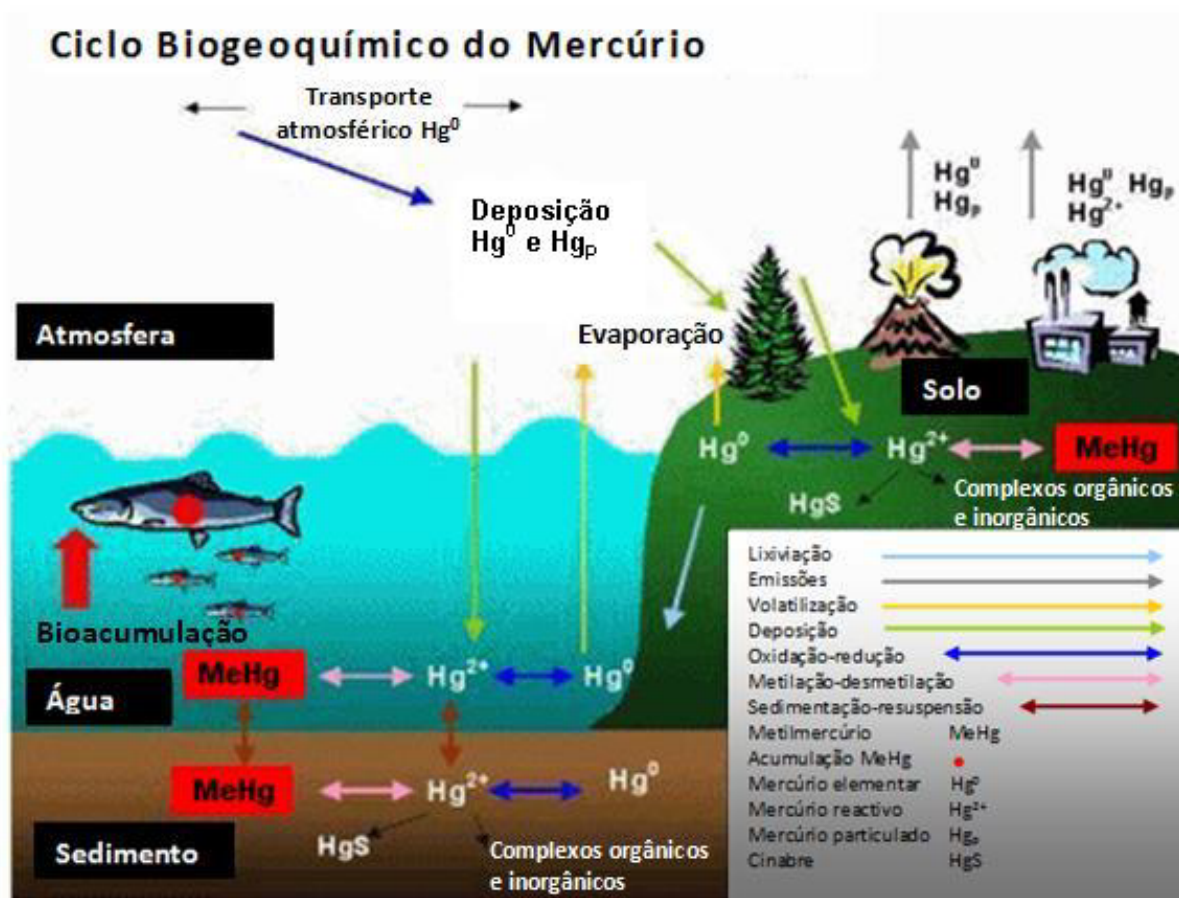


Figura 2 – Modelo conceptual do ciclo biogeoquímico do mercúrio.

1.1.2. Efeitos do mercúrio na saúde Humana

Sendo um elemento tóxico, o mercúrio constitui um risco para quem a ele está exposto, causando efeitos adversos relevantes na saúde. Em zonas com fontes de emissão naturais ou antropogénicas, a inalação de vapor de mercúrio ou a ingestão através dos alimentos ou da água são as principais vias de exposição (Feng *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2008). A toxicidade varia com o tipo e tempo de exposição e com a espécie química, sendo o metilmercúrio a espécie mais tóxica. Os seus efeitos tornaram-se evidentes após episódios de exposição accidental em Minamata, Japão (1953) e no Iraque (1971-1972). Os efeitos neurotóxicos foram observados em adultos e crianças, sendo estas mais afectadas devido à vulnerabilidade do cérebro

em desenvolvimento (Myers *et al.*, 2000; Weiss, 2000; Grandjean *et al.*, 2006). A capacidade das espécies de mercúrio atravessarem a placenta e a barreira hematoencefálica aumenta o risco para o desenvolvimento do feto. O período pré-natal é, portanto, a fase da vida mais susceptível à exposição ao mercúrio (sobretudo ao metilmercúrio), como ficou bem demonstrado nas epidemias referidas.

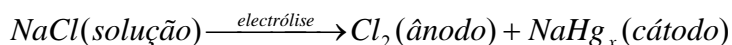
Na Tabela 3 são referidos os órgãos preferenciais de absorção e eliminação de cada espécie mercurial, bem como os respectivos efeitos na saúde.

Tabela 3 - Mecanismos de absorção e eliminação e efeitos na saúde das diferentes espécies mercuriais.

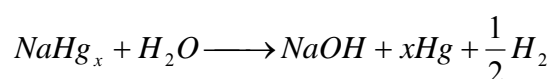
Aumenta a toxicidade ↓	Forma química	Absorção	Eliminação	Efeitos
	Mercúrio elementar Hg^0	Pulmões (alvéolos pulmonares)	Urina, fezes, ar expirado, suor e saliva	Diminuição cognitiva, alterações emocionais, perda de memória a curto prazo, irritabilidade e afastamento social
	Mercúrio inorgânico Hg^+ e Hg^{2+}	Tracto intestinal	Fezes e ar expirado	Toxicidade gastrointestinal severa, choque sistémico e falência renal
	Mercúrio orgânico (metilmercúrio)	Tracto intestinal, penetrando facilmente na corrente sanguínea. O MeHg liga-se facilmente aos grupos sulfidril	Fezes (na forma de Hg inorgânico)	Parestesias nas extremidades e à volta da boca, ataxia, constrição do campo visual, hiperactividade, surdez, cegueira, atraso mental, paralisia geral, problemas de linguagem, concentração e organização espacial

1.2. Contaminação ambiental com mercúrio: o exemplo das fábricas de cloro-soda

As indústrias produtoras de cloro e soda cáustica (hidróxido de sódio) têm sido identificadas como uma das principais consumidoras e simultaneamente uma das principais fontes emissoras de mercúrio para o ambiente. O processo de fabrico, utilizando células com cátodo de mercúrio (Figura 3), baseia-se na decomposição electrolítica de uma solução de sal com obtenção de cloro, hidróxido de sódio e hidrogénio (Equação 1, Equação 2).



Equação 1



Equação 2

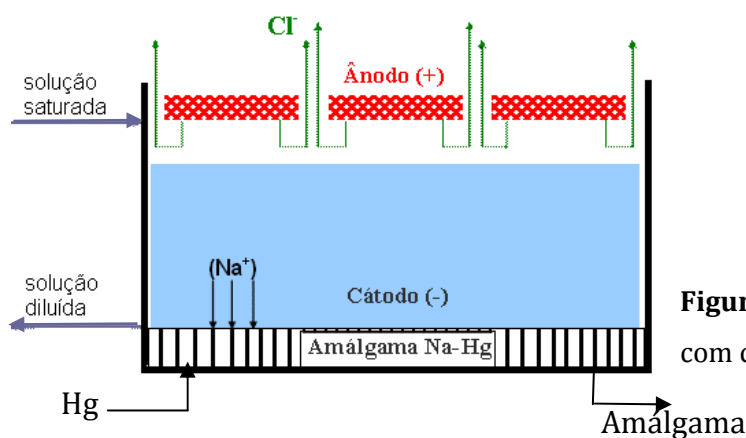


Figura 3 – Esquema de uma célula com cátodo de mercúrio.

O cloro é produzido por electrólise quando uma corrente eléctrica passa por uma solução salina (NaCl dissolvido em água). Produtos secundários são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidrogénio. Todos estes produtos são muito reactivos, pelo que foi desenvolvida tecnologia para os manter separados. Quando é aplicada corrente na solução salina, o cloro é libertado para o ânodo e o sódio é dissolvido no cátodo de mercúrio, resultando numa amálgama. Esta sai da célula electrolítica em direcção ao reactor de separação. Aqui reage com a água, dando origem a hidrogénio e NaCl. Este

processo regenera mercúrio que é recirculado para a célula (Figura 4). A produção com cátodo de mercúrio dá origem a produtos puros, de elevada qualidade, com elevado rendimento e que podem, por exemplo, ser aplicado na indústria têxtil (EuroChlor, 1998).

Embora sejam necessárias condições operacionais rigorosas para manter a integridade dos operários e do ambiente, este processo é considerado altamente poluente, já que podem ocorrer emissões de mercúrio provenientes dos efluentes, gases libertados, ventilação das instalações e dos próprios produtos. Por esta razão tem-se verificado substituição por tecnologias menos poluentes, como a tecnologia de membranas ou células de diafragma (Ferreira, 1993; Oskar Commission, 2006; Ullrich *et al.*, 2007).

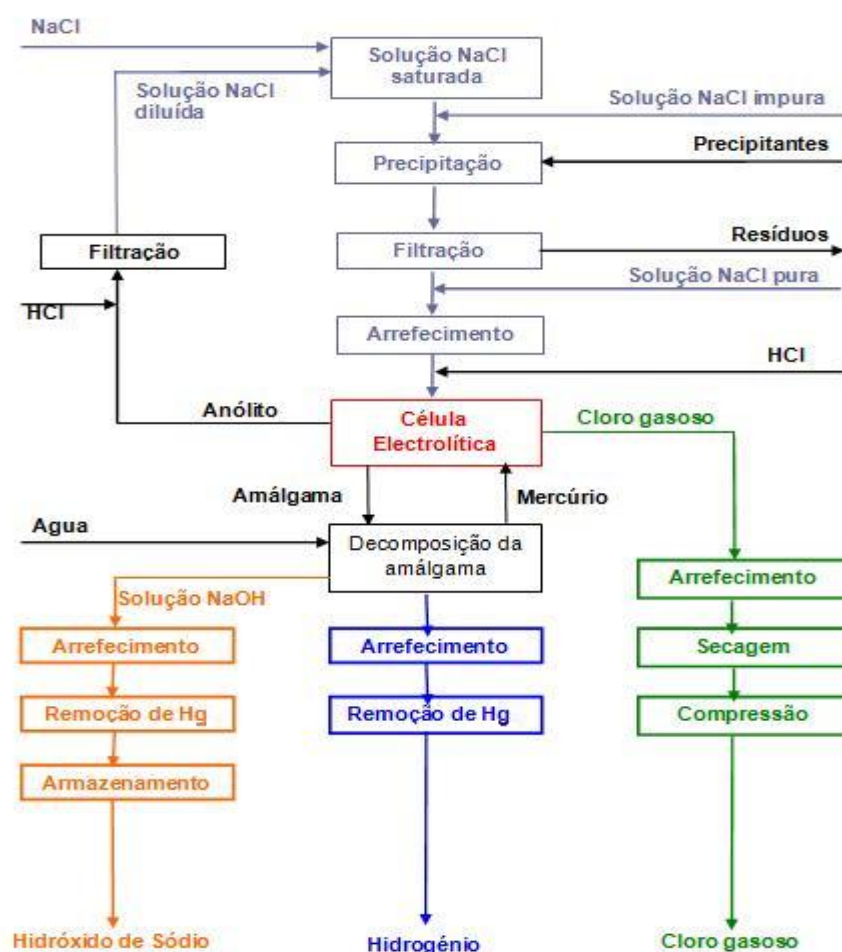


Figura 4 – Representação esquemática da produção de cloro e soda, envolvendo células de mercúrio.

1.3. Problemas de poluição na Ria de Aveiro

Os problemas de poluição da Ria de Aveiro derivam da sua utilização como receptora de efluentes urbanos, industriais e agro-industriais das zonas envolventes. As águas residuais domésticas contribuem com elevada carga orgânica e são responsáveis pela poluição microbiológica e aumento de nutrientes. A lixiviação de solos de áreas agrícolas provoca igualmente aumento de nutrientes. As águas residuais industriais contribuem especialmente para a contaminação com metais pesados; em muitos casos desconhece-se a composição dos efluentes e resíduos industriais, facto que agrava ainda mais esta questão (Abreu, 1996). Assim, a Ria de Aveiro, particularmente o Esteiro de Estarreja e o Largo do Laranjo, apresenta graves problemas de contaminação com metais pesados, principalmente teores elevados de mercúrio no sedimento e na coluna de água (associado às partículas e dissolvido) resultantes do facto do Esteiro ser utilizado como via de esgoto de diversos resíduos fabris provenientes do Complexo Químico de Estarreja (CQE) (Pereira *et al.*, 1995).

O Complexo Químico de Estarreja foi construído em 1950 e está situado a 1 km para Norte do perímetro urbano de Estarreja. É composto por várias indústrias químicas, sendo uma das unidades fabris uma fábrica de produção de cloro e soda cáustica, a Uniteca. Embora esta tenha cessado a produção de cloro com células de mercúrio em Janeiro de 2002 (Ospar Commission, 2006), não se podem ignorar décadas deste processo de produção e as consequências que acarretam para o ambiente em redor.

A Tabela 4 compila os dados referentes às emissões de mercúrio na Uniteca (fábrica de Estarreja), o total em Portugal, bem como o total Europeu, enquanto na Figura 5 se encontram assinaladas as fábricas de produção de cloro-soda existentes na Europa.

Tabela 4 – Comparação das emissões de mercúrio da Uniteca (Estarreja), em Portugal e na Europa entre 1998 e 2002 (adaptado de Ospar Commission, 2006)

	Local	1998	1999	2000	2001	2002
Perdas de mercúrio através do produto, ar e efluentes (kg/ano)	Uniteca	b)	130	121	100	a)
	Portugal	200	130	b)	b)	a)
	Europa	8179	7854	6832	6028	5188
Emissões de mercúrio para atmosfera (kg/ano)	Uniteca	92	91	82	69	a)
	Portugal	120	91	82	69	a)
	Europa	7331	6985	5940	5226	4558
Mercúrio em depósitos seguros (kg/ano)	Uniteca	0	0	0	0	a)
	Portugal	689	0	0	0	0
	Europa	33062	70879	72736	60805	67635

a) Produção feita sem recurso a células de mercúrio

b) Dados não disponíveis.

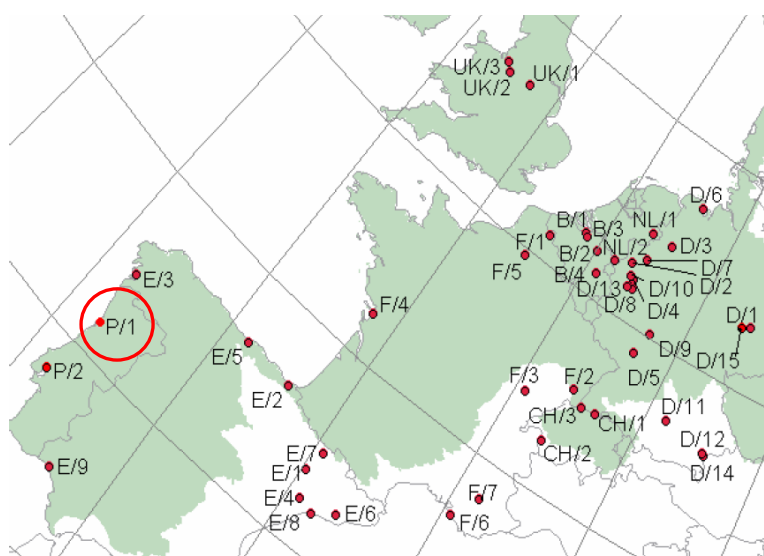


Figura 5 – Distribuição das fábricas de cloro-soda na Europa. Em destaque, a fábrica de Estarreja (P/1).

1.3.1. Trabalhos já realizados sobre a presença de mercúrio na região de Aveiro

As primeiras referências à libertação antrópica de mercúrio e de contaminação do ambiente na região afectada pelo Complexo Químico de Estarreja datam de 1985, apesar das indústrias poluentes se encontrarem em laboração desde os anos 50. Segundo estimativas do Inventário de Emissões Atmosféricas, elaborado pela Comissão de Gestão do Ar de Estarreja de 1987, em 1986 foi emitida para a atmosfera de Estarreja, aproximadamente uma tonelada de mercúrio, ou seja, cerca de 3 kg por dia. No período compreendido entre 1982 e 1985 inclusive, foram emitidas 12 toneladas (9 kg por dia). Neste inventário todas as emissões foram identificadas como tendo origem na fábrica de cloro-soda da Uniteca. Num estudo recente, verificou-se que existem cerca de 100 mil toneladas de resíduos de cloreto de sódio e mercúrio no parque de lamas da Uniteca, às quais se acrescentam as muitas toneladas rejeitadas ao longo dos anos para o Esteiro de Estarreja. A deposição atmosférica na zona industrial de Estarreja foi estudada por Pío *et al.* (1986), tendo estes autores concluído que, aparentemente, a influência da unidade fabril só se manifesta para distâncias inferiores a 2 km da fonte emissora. Tomando como referência os valores de mercúrio atmosférico encontrados em Aveiro, em Estarreja os mesmos foram 2 a 10 vezes superiores (Pío *et al.*, 1986).

A poluição provocada pelos efluentes líquidos provindos do Complexo Químico de Estarreja tem constituído uma das maiores preocupações ambientais da região, uma vez que o seu destino são as águas da Ria de Aveiro. Pássaro *et al.* (1985) e Ferreira (1993) efectuaram análises aos efluentes líquidos da Uniteca encontrando uma carga de mercúrio de 3.0 kg/dia e uma carga/unidade de produção de 1.5 g/ton.

Os trabalhos levados a cabo por Hall *et al.*, (1985) apontam para concentrações de mercúrio muito elevadas nos sedimentos da Ria de Aveiro, principalmente na parte do ecossistema lagunar próximo do Complexo Químico de Estarreja. Segundo estes autores, em locais afectados pelos efluentes da Uniteca a concentração máxima observada foi de 850 mg Hg/kg de sedimento superficial seco, tendo também verificado que à medida que a distância ao complexo aumenta, a concentração de mercúrio diminui (Hall *et al.*, 1987).

A Tabela 5 resume os trabalhos publicados referentes à contaminação com mercúrio na zona da Ria de Aveiro.

Tabela 5 - Trabalhos publicados sobre a contaminação com mercúrio da Ria de Aveiro.

Autores, ano	Título	Resultados
Coelho <i>et al.</i> , 2008b	Pattern and pathways for mercury lifespan bioaccumulation in <i>Carcinus maenas</i>	<p>Área de baixa contaminação: dieta é factor principal para acumulação de Hg, com níveis mais altos no músculo e hepatopâncreas. Bioacumulação com idade.</p> <p>Área de elevada contaminação: exposição ambiental predomina na acumulação de Hg, com níveis mais altos nas guelras. Não se verifica bioacumulação com idade.</p>
Coelho <i>et al.</i> , 2008a	The role of two sediment-dwelling invertebrates on the mercury transfer from sediments to the estuarine trophic web	<p><i>S. plana</i> Hg total: 0.21-0.79 mg kg⁻¹ (Largo do Laranjo) 0.015-0.082 mg kg⁻¹ (fora do Largo do Laranjo) Hg orgânico: 0.022-0.15 mg kg⁻¹ (Largo Laranjo) 0.0035-0.011 mg kg⁻¹ (fora do Largo do Laranjo)</p> <p><i>H. diversicolor</i> Hg total: 0.039-0.13 mg kg⁻¹ – Largo Laranjo 0.003-0.021 mg kg⁻¹ (fora do Largo do Laranjo) Hg orgânico: 0.013-0.056 mg kg⁻¹ (Largo Laranjo) 0.0013-0.0057mg kg⁻¹ (fora do Largo do Laranjo)</p>
Pato <i>et al.</i> , 2008	Inputs from a Mercury-Contaminated Lagoon: Impact on the Nearshore Waters of the Atlantic Ocean	<p>Coluna de água: 1 a 15 ng L⁻¹ Matéria particulada suspensa: 0.2 a 0.6 µg g⁻¹ Sedimentos: 1 a 9 ng g⁻¹ Organismos aquáticos: 0.05 a 0.8 µg g⁻¹ (peso seco)</p>

Autores, ano	Título	Resultados
Nunes <i>et al.</i> , 2007	Mercury flux evaluation to the atmosphere in a contaminated area (Esteiro de Estarreja)	Sedimentos: -2197 a 4731 ng m ⁻² h ⁻¹ Plantas: -1.9 a 18 ng g ⁻¹ h ⁻¹ Coluna de água: -290 a 960 ng m ⁻² h ⁻¹ Ar: 54 a 296 ng m ⁻³
Válega <i>et al.</i> , 2006	Determination of organic mercury in biota, plants and contaminated sediments using a thermal atomic absorption spectrometry method	Algas: 0.02 a 2.1 µg g ⁻¹ (peso seco) Organismos aquáticos: 0.03 a 1.7 µg g ⁻¹ (músculo, peso fresco)
Coelho <i>et al.</i> , 2006	Pattern and annual rates of <i>Scrobicularia plana</i> mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal)	Organismos aquáticos (+4 anos): 0.019 mg kg ⁻¹ (peso húmido) Bivalves (+3 anos): 1.8 mg kg ⁻¹ (peso fresco) Nível de bioacumulação: 0.25 mg kg ⁻¹ ano ⁻¹
Ramalhosa, 2006a	Mercury cycling between the water column and surface sediments in a contaminated area	Coluna de água: 10 a 37 pmol dm ⁻³ (Hg reactivo)
Ramalhosa <i>et al.</i> , 2006b	Accumulation versus remobilization of mercury in sediments of a contaminated lagoon	Matéria particulada suspensa (Largo do Laranjo): 0.25 µg g ⁻¹ (maré alta) a 0.81 µg g ⁻¹ (maré baixa) Organismos aquáticos (músculo): 1.05 µg g ⁻¹ (peso fresco) – valor médio
Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b	Spatial distribution of total Hg in urban soils from na Atlantic coastal city (Aveiro, Portugal)	Solo urbano: 0.091 mg kg ⁻¹ (peso seco)

Autores, ano	Título	Resultados
Coelho <i>et al.</i> , 2005	Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon - Ria de Aveiro	0.02 a 2.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco)
Carapuça <i>et al.</i> , 2004	Monitoring acid-volatile sulphide by fast scan voltammetric method: application to mercury contamination studies in salt marsh sediments	Águas intersticiais: 835 ng L^{-1} (superfície) 675 ng L^{-1} (20 cm profundidade)
Monterroso <i>et al.</i> , 2003	Estimation of Cu, Cd e Hg transported by plankton from a contaminated area (Ria de Aveiro)	Aproximadamente 11g de Hg são transferidos do Largo do Laranjo para a restante Ria, durante um ciclo de marés na Primavera.
Abreu <i>et al.</i> , 2000	Accumulation of Mercury in Sea Bass from contaminated Lagoon (Ria de Aveiro)	Séston: 0.015-1.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso fresco) Organismos aquáticos >1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (músculo) > 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fígado)
Pereira <i>et al.</i> , 1998	An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal)	Sedimentos (superfície): 2.3 a 343 $\mu\text{g g}^{-1}$
Inácio <i>et al.</i> , 1998	Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal)	Solo: 117 a 49.233 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Autores, ano	Título	Resultados
Pereira et al., 1995	Seasonal variability in mercury inputs into the Ria de Aveiro, Portugal	Efluente: 4 a 167 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Hg dissolvido) 141-3144 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Hg particulado) Sedimentos: 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ (1.5 km do local de descarga) 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Esteiro de Estarreja)

1.4. Âmbito e objectivos do trabalho realizado

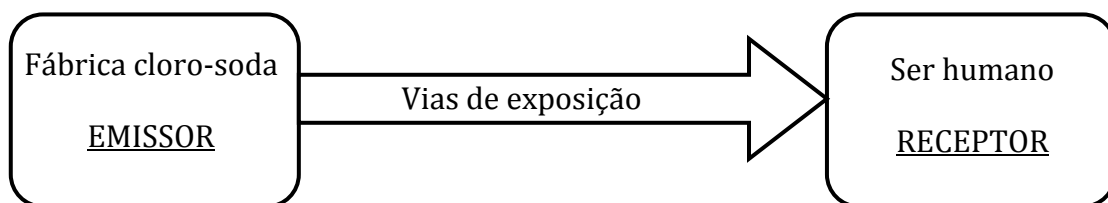
O mercúrio é considerado pela Agência de Protecção Ambiental dos EUA (USEPA), como um dos elementos mais perigosos, devido às suas características de persistência no ambiente e toxicidade. Alguns aspectos importantes das propriedades físico químicas do mercúrio tornam-no num metal muito utilizado e, consequentemente, a ocorrência de intoxicações humanas e contaminação ambiental são inevitáveis (USEPA, 1997).

A elevada toxicidade do mercúrio associada ao aumento dos seus níveis no ambiente desencadearam, nas últimas décadas, inúmeros estudos que procuram identificar e quantificar as emissões de origem antrópica e avaliar o impacto destas nos diversos compartimentos ambientais e os efeitos na saúde pública. É sobre este aspecto que se centra este trabalho e com o qual se pretende avaliar a contaminação gerada pela fonte pontual de mercúrio na zona de Estarreja: uma fábrica de cloro-soda situada no Complexo Químico de Estarreja.

O facto de os efluentes líquidos desta indústria química terem sido transportados pelos campos de cultivo que rodeiam o Complexo Químico de Estarreja, através de valas não impermeabilizadas, contribuiu para que os contaminantes, incluindo o mercúrio, atingissem as culturas e, consequentemente, animais e humanos, através da cadeia alimentar. A par dos efluentes líquidos, as unidades industriais também descarregaram grandes quantidades de resíduos sólidos, directamente nos terrenos próximos (Batista *et al.*, 2002). Pela proximidade do Complexo Químico de Estarreja à Ria de Aveiro, este originou que o sistema aquático, mais concretamente o Esteiro de Estarreja e o Largo do Laranjo, fosse sujeito durante mais de quatro décadas a descargas industriais ricas em mercúrio, encontrando-se hoje a Ria gravemente poluída, motivo pelo qual tem sido profusamente estudada. Tem sido dada particular atenção à contaminação de sedimentos (Hall *et al.*, 1987; Pereira *et al.*, 1998; Ramalhosa *et al.*, 2006b) e organismos aquáticos (Clarkson, 1998; Abreu *et al.*, 2000; Coelho *et al.*, 2006; Válega *et al.*, 2006; Coelho *et al.*, 2008b).

Contudo, embora já tenham sido efectuados vários estudos na área da Ria e que permitem ter um bom conhecimento da contaminação do sistema aquático, ainda pouco se sabe acerca do sistema terrestre envolvente ao Complexo Químico de Estarreja, sendo que este é uma área de potencial risco, pelos motivos já referidos. Com excepção do estudo efectuado por Ferreira, em 1993, em solos da mesma área, não há muita informação disponível, relativa aos níveis de mercúrio nas imediações do complexo. Assim, com este trabalho pretende-se colmatar essa falta de dados, dando especial atenção à possível incorporação do mercúrio na cadeia alimentar terrestre e aquática que pode atingir o ser humano.

A avaliação do risco causado pela contaminação de uma determinada zona é feita através da análise Fonte → Vias de exposição → Receptor. Esta relação estabelece a existência de uma cadeia de acontecimentos que põe em causa a segurança do receptor. Em primeiro lugar, é necessário identificar a fonte do risco; neste caso, a fábrica de cloro e soda instalada no Complexo Químico de Estarreja, mais concretamente as emissões de mercúrio que esta originou durante décadas. Uma vez determinada a fonte, é importante determinar as diversas vias de exposição pelas quais o contaminante pode ser transmitido ao receptor. Basicamente, as vias de exposição são as “pontes” entre a fonte e o receptor. Estas podem ser directas ou indirectas. O receptor é escolhido com base na proximidade ao local em estudo, sendo relevante avaliar os riscos para a saúde humana.

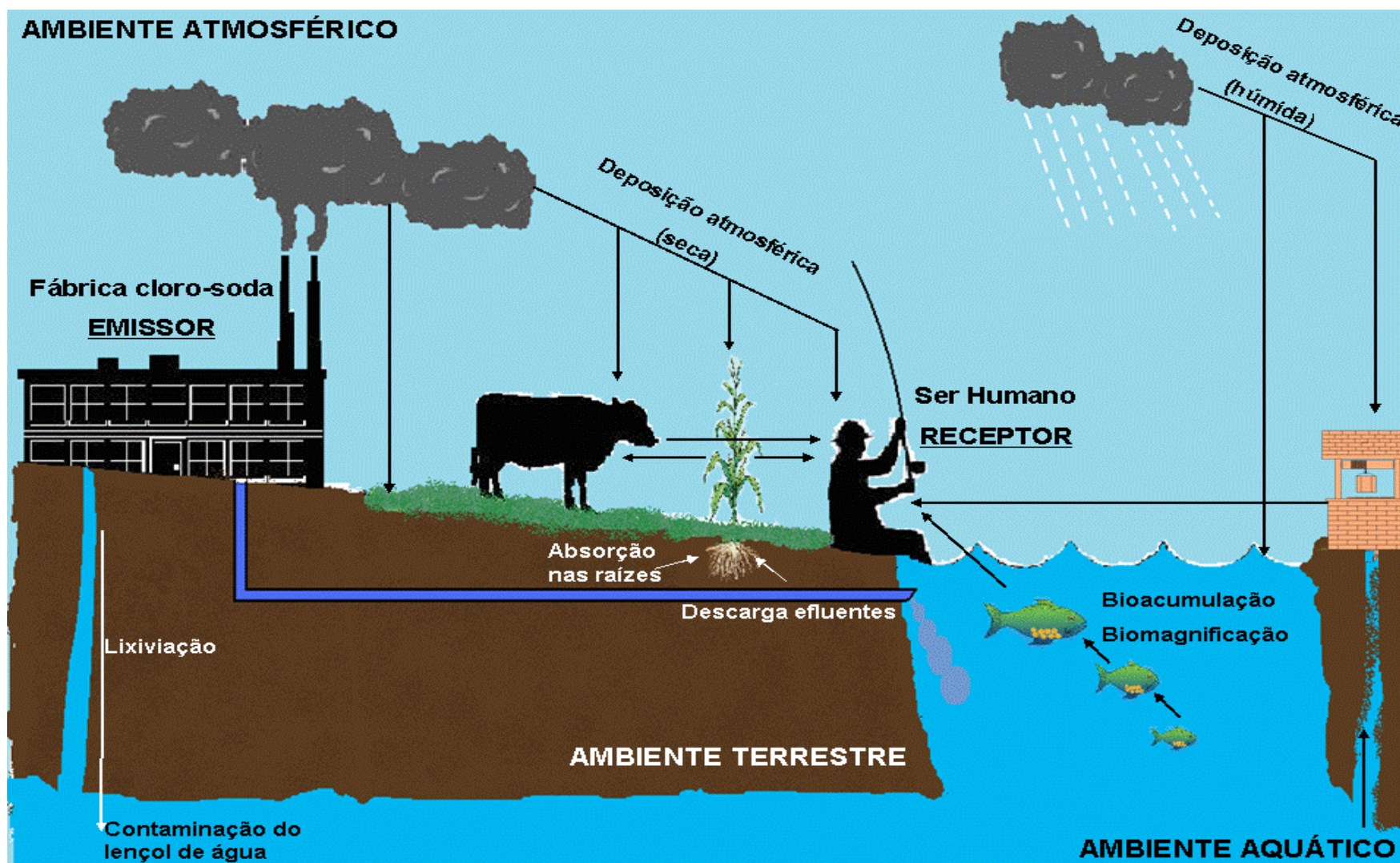


A Figura 6 apresenta um diagrama conceptual das vias de exposição que ligam a fábrica de cloro-soda aos seres humanos, considerando as características da área em estudo. Existem duas vias principais pelas quais o mercúrio pode atingir directa ou indirectamente o ser humano:

a) Deposição atmosférica: o mercúrio emitido para a atmosfera na forma gasosa ou particulada (associado a aerossóis) pode sofrer deposição seca ou húmida (através da chuva), atingindo solos, plantas (parte aérea), sistemas de água – exposição indirecta do ser humano – ou entrar directamente no organismo humano através da inalação de aerossóis;

b) Efluentes líquidos e resíduos sólidos contendo mercúrio: estando em contacto directo com o solo, podem contaminá-lo, tanto na camada superficial, como em camadas mais profundas por lixiviação, atingindo o lençol de água. A partir daqui pode haver contaminação de rios e poços. Do mesmo modo, estando em solução no solo, o mercúrio está disponível para ser absorvido pelas raízes de tecidos vegetais.

Figura 6 – Diagrama Fonte – Vias de exposição – Receptor. Neste diagrama estão exemplificadas as vias de exposição que fazem a ligação entre o Emissor (Fábrica de cloro-soda) e o Receptor (ser humano).



Dado que a fábrica de cloro-soda de Estarreja operou cerca de 50 anos com recurso ao processo que envolve mercúrio, é objectivo principal deste trabalho investigar o impacto causado no ambiente em redor pelas emissões deste metal. Uma vez que os terrenos que rodeiam o Complexo Químico de Estarreja são maioritariamente usados para as actividades agrícola e pecuária, torna-se ainda mais relevante avaliar até que ponto o mercúrio está a ser incorporado ao longo da cadeia alimentar, atingindo, no topo da cadeia, o ser humano.

Neste sentido foram definidos os seguintes objectivos específicos para este trabalho:

- Avaliar a contaminação por mercúrio tanto dos solos dos terrenos agrícolas que rodeiam o Complexo Químico de Estarreja, como de terrenos agrícolas situados no perímetro urbano da cidade de Estarreja;

- Verificar se o mercúrio é retido pelas plantações, entrando assim na cadeia alimentar, através do estudo da acumulação do metal em plantas de forragem, que podem atingir o gado e em legumes, que atingem directamente o Homem;

- Avaliar a contaminação com mercúrio de amostras de origem alimentar, para obter informação sobre o seu potencial perigo para a saúde pública;

- Verificar se a população do concelho de Estarreja está a ser afectada pela contaminação com mercúrio, estimando os níveis de metal no cabelo.

2. Área de estudo

2.1. Estudo preliminar para escolha da área de estudo

Numa primeira fase deste estudo foram efectuadas amostragens preliminares com o objectivo de verificar quais os locais que poderiam ter sido mais afectados pelas emissões de mercúrio da fábrica de cloro-soda situada no Complexo Químico de Estarreja. Foram consideradas quatro localidades potencialmente atingidas – Estarreja, Murtosa, Ovar e Santa Maria da Feira (Figura 7). Em cada uma destas localidades foram recolhidas várias amostras de solo, nas quais se determinou o teor de mercúrio total. Os resultados obtidos encontram-se sumariados na Tabela 6 e na Figura 8 encontra-se o *boxplot* referente a cada localidade.



Figura 7 - Localidades consideradas para o estudo e respectivas distâncias, em linha recta, ao Complexo Químico de Estarreja.

2.82 km
7.20 km
9.77 km
16.65 km

Tabela 6 - Níveis de mercúrio (mg kg^{-1}) nos solos das quatro localidades consideradas no estudo preliminar.

Localidade	n	Mediana	Mínimo	Máximo
Estarreja	12	0.17	0.051	40
Murtosa	4	0.044	0.016	0.076
Ovar	2	0.062	0.049	0.076
Sta M ^a da Feira	3	0.11	0.069	0.15

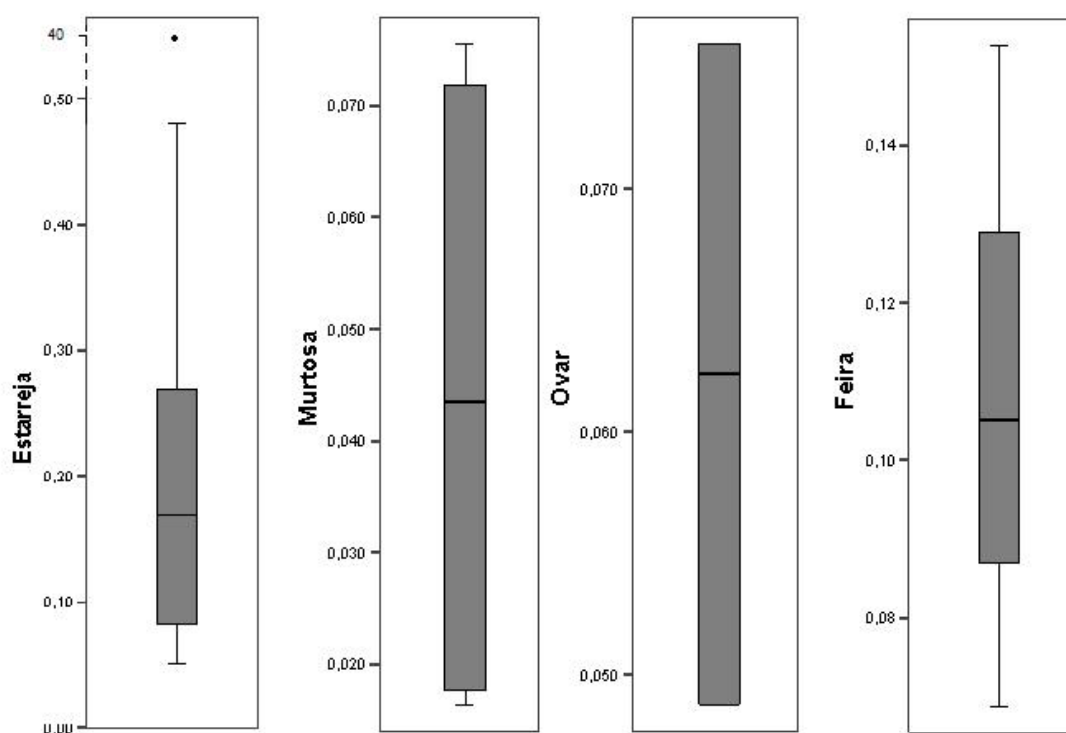


Figura 8 - *Boxplot* da concentração total de mercúrio para as quatro localidades consideradas no estudo preliminar.

Analisando os resultados referentes aos níveis de mercúrio nos solos das quatro localidades estudadas, verifica-se que em Estarreja se encontram valores mais elevados, devido à proximidade ao Complexo Químico de Estarreja, ou seja, à fonte emissora. Por este motivo, concluiu-se que esta era a área mais afectada, cujos níveis de mercúrio podem ter mais repercussões a nível de saúde pública, pelo que seria importante levar a cabo um estudo mais detalhado sobre a contaminação do ambiente por este metal, bem como os efeitos que esta pode ter na população.

2.2. Caracterização da área de estudo

2.2.1. Enquadramento geográfico e dados demográficos

O concelho de Estarreja encontra-se situado na Região Centro do País, na Beira Litoral (Figura 9); constitui parte integrante da Sub-região do Baixo Vouga, localizando-se na zona Noroeste da Região Centro.

O concelho de Estarreja tem 108.2 km² que se distribuem por 7 freguesias: Avança, Beduído, Canelas, Fermelã, Pardilhó, Salreu e Veiros. Em 2001 o concelho tinha uma população residente de 28182 indivíduos, o que equivale a uma densidade populacional de 260.5 habitantes/km². A maior concentração de população verifica-se na sede do concelho (Beduído), seguida de Avanca. As freguesias de Canelas e Fermelã são as mais desertificadas.

A nível climático, pode dizer-se que Estarreja, pela localização geográfica que possui, integra-se na faixa de climas temperados, de influência mediterrânea, com uma temperatura média anual que varia entre os 12°C e os 14°C, caracterizada por Verões quentes e secos e Invernos suaves.



Figura 9 - Localização do Município de Estarreja.

2.2.2. Identificação das áreas de estudo

Para a realização deste trabalho foram consideradas duas áreas de estudo, ambas contemplando apenas terrenos usados com fins agrícolas e nos quais se verificava utilização recente. Assim, a colheita de amostras foi feita em duas áreas distintas (Figura 12), que distam, pelo menos 2 km uma da outra.

A área de estudo 1 (9 locais, Figura 13) situa-se nos campos agrícolas em redor do Complexo Químico de Estarreja, onde está instalada a fábrica de cloro-soda que operou com recurso a células de mercúrio. Até 1975, os efluentes líquidos das diversas unidades fabris foram descarregados, sem qualquer tratamento, na Ria de Aveiro, mais concretamente no Esteiro de Estarreja (Figura 12), através de valas abertas e não impermeabilizadas (Vala de S. Filipe, Vala da Breja e Vala do Canedo - Figura 14). Como consequência, os agentes poluentes foram transportados vários quilómetros através de campos agrícolas (Costa *et al.*, 2001), sem qualquer controlo em épocas de cheias ou de maiores descargas (Ferreira, 1993), permitindo que tanto

o ambiente aquático, como o ambiente terrestre fossem contaminados. Apesar de a partir de 1975 terem sido construídos sistemas impermeáveis de transporte dos efluentes, as valas continuam presentes nos campos agrícolas. Embora não se conheça a periodicidade de limpeza destas valas, durante o período em que decorreu o presente estudo, constatou-se que os sedimentos da Vala de S. Filipe (responsável pelo transporte dos efluentes da fábrica de cloro-soda) foram, pelo menos uma vez, retirados e acumulados nas suas margens, em terrenos de cultivo, o que agrava a situação. Em 1993, Ferreira reportou concentrações de mercúrio na ordem dos 2800 mg kg⁻¹ nos sedimentos da Vala de S. Filipe. Logo, se estes sedimentos continuarem a ser removidos para as margens, os níveis de contaminação nas zonas envolventes à vala podem ainda aumentar.

Nos vários terrenos considerados na área em estudo foram encontrados poços, cuja profundidade não excede os 20-25 m (Costa *et al.*, 2001). Segundo os proprietários estes são usados com fins de consumo próprio, rega e alimentação animal. A elevada permeabilidade dos solos arenosos, associada ao facto de o lençol de água não ser muito profundo, permitiram que este se tornasse vulnerável à contaminação. Eventualmente, a presença de nitratos, cloretos, metais pesados e compostos orgânicos fez com que esta água se tornasse imprópria para consumo. Contudo, apesar de já terem sido registados óbitos entre o gado, ainda hoje alguns destes poços são utilizados para fins agrícolas e até consumo humano (Costa *et al.*, 2001). Dada a proximidade da área de estudo 1 à fonte emissora e à presença da Vala de S. Filipe, esta área será apresentar níveis de mercúrio mais elevados do que a área de estudo 2.

A área de estudo 2 (6 locais, Figura 13) situa-se dentro do perímetro urbano da cidade. Uma vez que a distância à fonte emissora é de, pelo menos, 2 km e que não se verificou a existência de qualquer vala nestes locais, o principal factor determinante na presença de mercúrio será a deposição atmosférica. Embora este metal possa ter uma origem natural no solo, os níveis encontrados na camada superficial resultam geralmente da deposição atmosférica, já que o mercúrio emitido para a atmosfera pode ser facilmente transportado ao longo de grandes distâncias (Biester *et al.*, 2002b; Wang *et al.*, 2003) e participar nas trocas ar-solo (Schroeder *et al.*, 1998).

2.3. Amostragem

2.3.1. Solo

As amostras de solo (1 – 2 kg) foram recolhidas em terrenos agrícolas, sendo que alguns terrenos se situam em zonas rurais, enquanto outros se encontram dentro do perímetro urbano da cidade. Todas as amostras foram colhidas na camada 0-15 cm.

Na primeira amostragem (8 de Novembro de 2007) foram colhidas 54 amostras (L1A1 a L10A4) em 10 terrenos distintos. Numa segunda amostragem, (27 de Novembro de 2007) foram recolhidas mais 13 amostras em 3 terrenos (L11A1 a L13A5). A terceira amostragem (29 de Novembro de 2007) foi efectuada já com algum conhecimento das zonas potencialmente mais contaminadas, pelo que se ampliou o número de amostras em alguns pontos de colheita, estabelecendo-se uma rede amostragem bem definida (grelha 25x25 m), de modo a obter a maior quantidade de informação possível acerca dessas zonas.

No total das três amostragens foram recolhidas 139 amostras de solo, em 15 terrenos diferentes. A recolha foi feita com uma pá de plástico e as amostras guardadas em sacos de plástico para serem transportadas para o laboratório. O pré-tratamento consistiu na secagem da amostra à temperatura ambiente, até peso constante. Durante esta fase, tentou desfazer-se o máximo de aglomerados de terra possível e homogeneizar a amostra. Depois de secas, as amostras foram crivadas, usando um crivo com rede de *nylon* e malha de 2 mm.

Todas as amostras foram devidamente etiquetadas, sendo adoptados procedimentos para, em todas as etapas, evitar a contaminação cruzada entre as amostras colhidas.

2.3.2. Plantas de forragem

A escolha das plantas de forragem a considerar neste estudo baseou-se na observação das espécies mais abundantes nos campos onde foram colhidas amostras de solo. Após uma avaliação cuidada, verificou-se que o *Lolium perenne* (azevém) era a espécie mais comum e utilizada na alimentação do gado. O *Lolium perenne* (Figura 10) é uma gramínea anual da família Poaceae que possui folhas finas e fortes e cujo porte pode atingir 1.2 m de altura. O seu elevado valor nutritivo permitiu que se tornasse popular como planta forrageira, um pouco por todo o mundo.

Foram colhidas 94 amostras de *Lolium perenne*, tendo havido o cuidado de retirar também amostras do solo que lhes correspondem, deste modo permitindo relacionar as concentrações de mercúrio nas plantas (raízes e folhas) e no solo. Como o período de amostragens de plantas decorreu nos meses de Novembro de 2007 a Janeiro de 2008, as plantas encontravam-se pouco desenvolvidas, já que o *Lolium perenne* se desenvolve preferencialmente no fim do Inverno e princípio da Primavera.

As amostras foram cuidadosamente acondicionadas em sacos de plástico para serem transportadas. Uma vez no laboratório, todas as amostras foram lavadas em água corrente e, com o auxílio de uma escova suave, foi removido todo o solo das raízes e folhas, de modo a evitar a influência destes nos resultados. As amostras foram então lavadas com água destilada e secas, primeiro à temperatura ambiente, e posteriormente em estufa (40°C), até peso constante. As amostras secas foram moídas até formarem um pó fino e este foi armazenado em sacos de plástico, à temperatura ambiente.

Antes do processo de secagem, as plantas foram divididas em raízes e parte aérea (folhas), com excepção de algumas amostras colhidas na primeira amostragem. Em alguns pontos, dado o estado de imaturidade do *Lolium perenne*, não se conseguiu colher uma quantidade tal que permitisse fazer separação de raiz e parte aérea e, ao mesmo tempo garantir uma quantidade adequada para efectuar a quantificação de mercúrio. Nestes casos, optou-se por analisar raízes e folhas juntas, o que já fornece alguma indicação acerca da contaminação do local.



Figura 10 – *Lolium perenne*.

2.3.3. Água

Seis amostras de água foram colhidas em poços localizados nos terrenos agrícolas das duas áreas de estudo. Segundo informações dos habitantes locais, estes poços são maioritariamente utilizados para rega, mas também para a alimentação animal. Adicionalmente, foi também colhida uma amostra de um pequeno ribeiro. As amostras foram colhidas com um balde de plástico devidamente lavado e acondicionadas em garrafas de plástico de 1500 mL, também devidamente lavadas com água destilada (no laboratório) e com água do próprio poço (no local), para serem transportadas para o laboratório (Figura 11). Posteriormente, as amostras foram filtradas (filtro Millipore, porosidade 0.45 μm), sendo que o filtrado foi acidificado com HNO_3 (Merck, “mercury-free”) até $\text{pH} < 2$ e guardado em câmara fria até à análise.



Figura 11 – Recolha de amostras de água.

2.3.4. Legumes

A par do *Lolium perenne*, na zona de Estarreja são também cultivadas espécies comuns de legumes e das quais foram colhidas 6 amostras. O número reduzido de amostras deve-se ao facto de as amostragens terem sido realizadas após o período de colheitas, o que originou escassez de legumes disponíveis. Adicionalmente, 15 amostras de legumes foram adquiridas no Mercado Municipal de Estarreja, de acordo com a informação apresentada na Tabela 7. Estes legumes não são produzidos em Estarreja, logo, por comparação, permitem avaliar a influência da fonte emissora de mercúrio nos legumes cultivados nos terrenos vizinhos ao Complexo Químico de Estarreja. O pré-tratamento das amostras de legumes foi idêntico ao usado para as plantas de forragem.

Tabela 7 - Espécies de legumes usadas no âmbito deste estudo.

Local de aquisição das amostras	Espécies
Terrenos agrícolas	<i>Brassica rapa</i> (nabiça)
	<i>Brassica oleracea acephala</i> (couve-galega)
Mercado Municipal de Estarreja	<i>Brassica oleracea capitata</i> (repolho)
	<i>Spinacia oleracea</i> (espinafres)
	<i>Latuca sativa</i> (alface)
	<i>Nasturtium officinale</i> (agrião)

2.3.5. Peixe

Tendo em consideração que uma das principais vias de ingestão de mercúrio é através do consumo de peixe, é importante verificar até que ponto este pode estar a contribuir para uma potencial contaminação da população de Estarreja. Deste modo, foram adquiridas 30 amostras de diversas espécies de peixe no Mercado Municipal de Estarreja, num peixeiro e nos hipermercados locais. Estes locais foram escolhidos com base num inquérito feito à população acerca dos seus hábitos alimentares. As espécies consideradas, bem como a sua origem e local de captura encontram-se na Tabela 8. Todas as amostras foram pesadas e o seu comprimento medido. Para análise foi apenas considerado o tecido edível (músculo), que foi cuidadosamente removido com uma faca de aço inoxidável, congelado e liofilizado, sendo posteriormente homogeneizado para análise.

Tabela 8 – Espécies de peixes usados neste estudo, local de captura ou de compra (entre parêntesis encontra-se indicado o número de exemplares obtidos).

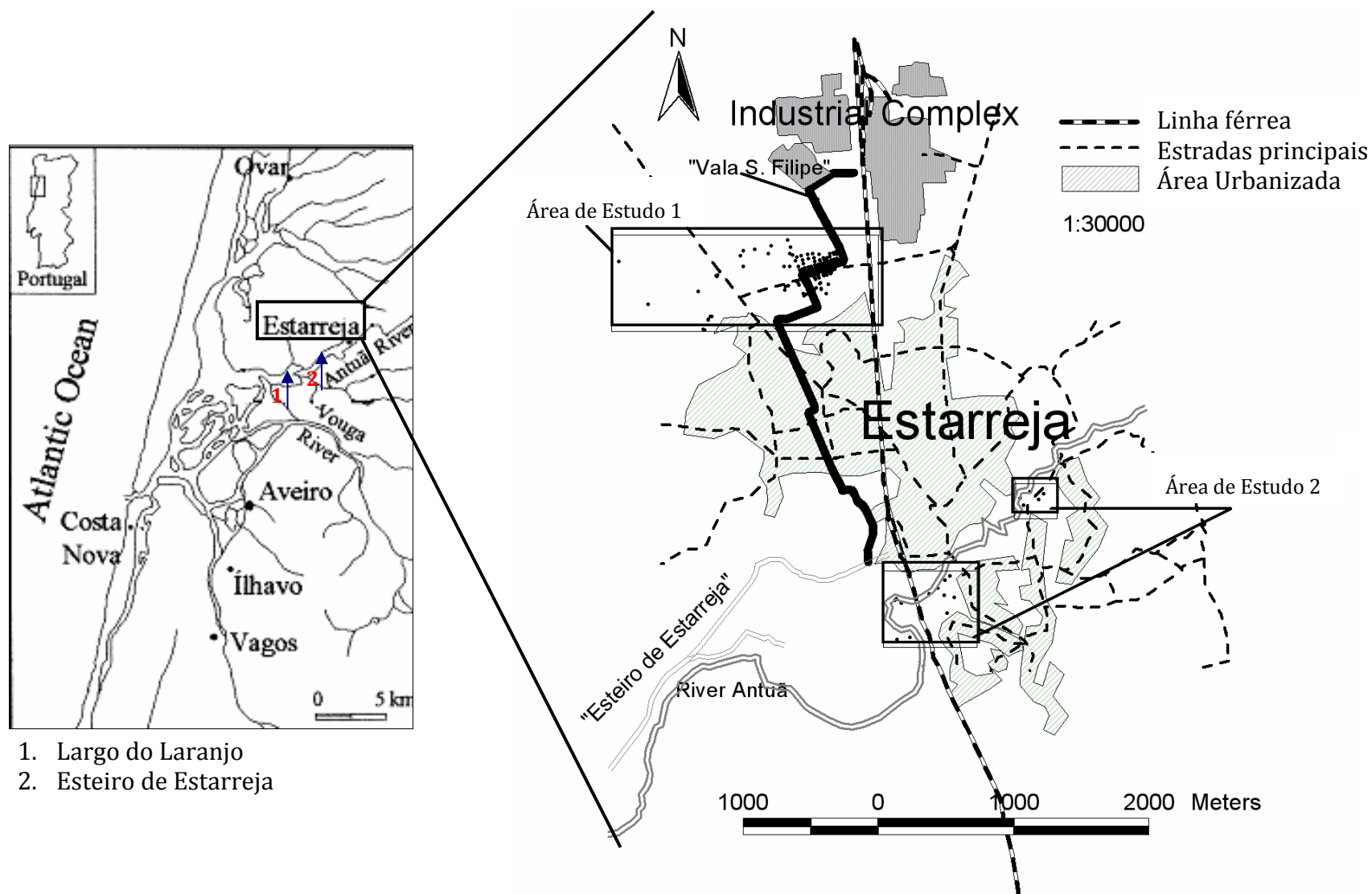
Peixe	n	Local captura	Local compra
Taínha <i>Chelon labrosus</i>	3	Ria de Aveiro	Mercado Estarreja
Solha <i>Platichthys flesus</i>	8	Ria de Aveiro (6) Atlântico (2)	Mercado Estarreja (7) Hipermercado (1)
Rodvalho <i>Scophthalmus rhombus</i>	1	Ria de Aveiro	Mercado Estarreja
Cavala <i>Scomber scombrus</i>	3	Atlântico	Mercado Estarreja (2) Peixeiro (1)
Carapau <i>Trachurus trachurus</i>	8	Atlântico	Peixeiro (1) Hipermercado (2) Mercado Estarreja (5)
Linguado <i>Solea solea</i>	1	Ria de Aveiro	Mercado Estarreja
Dourada <i>Sparus aurata</i>	1	Atlântico	Peixeiro
Faneca <i>Trisopterus luscus</i>	4	Atlântico	Hipermercado (2) Mercado Estarreja (2)
Saboga <i>Alosa fallax</i>	1	Ria de Aveiro	Mercado Estarreja

2.3.6. Cabelo

A análise do cabelo é um método internacionalmente reconhecido para estimar a exposição humana ao mercúrio (Lacerda *et al.*, 1998), pelo que o cabelo foi o biomarcador de eleição para avaliar os níveis de mercúrio na população de Estarreja. Foram considerados 45 dadores, tendo sido fornecido a cada um um questionário, de modo a reunir o máximo de informações possíveis acerca dos hábitos alimentares e laborais, estado de saúde, bem como possíveis tratamentos capilares que podem falsear os resultados.

Para a colheita das amostras de cabelo utilizou-se uma tesoura de aço inox, tendo sido cortada uma madeixa de cabelo na região occipital, junto ao escalpe, de acordo com o procedimento sugerido por Suzuki *et al.* (2004). Cada madeixa foi colocada em saco de plástico, identificada e selada, de modo a evitar contaminação cruzada. Todas as amostras foram cuidadosamente lavadas com Triton X-100 (1%), ficando completamente submersas nesta solução durante 1 hora. De seguida, foram imersas em água destilada durante 1 hora. No fim deste período, cada madeixa foi cuidadosamente lavada em água destilada corrente para remover qualquer vestígio de detergente e seca à temperatura ambiente, tendo depois sido preservada em saco de plástico, também à temperatura ambiente. O comprimento de todas as madeixas foi medido, tendo sido analisados, no máximo, 20 cm (a partir da raiz).

Figura 12 – Localização das áreas de estudo consideradas neste trabalho.



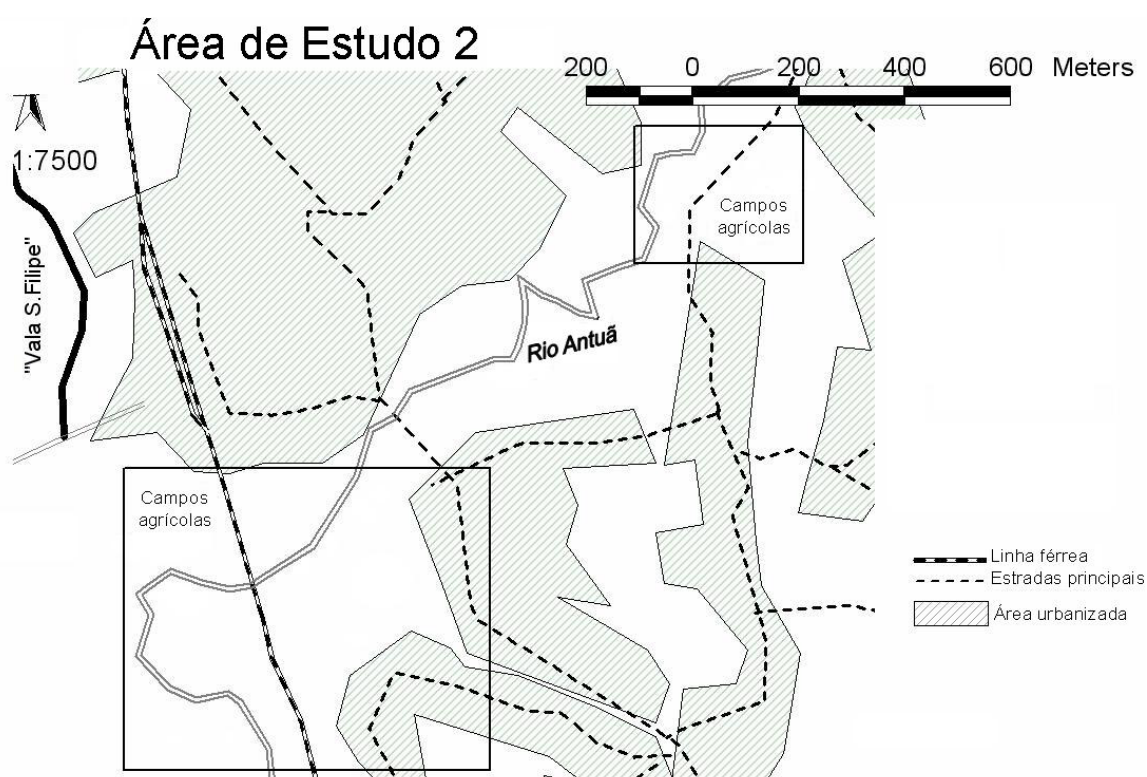
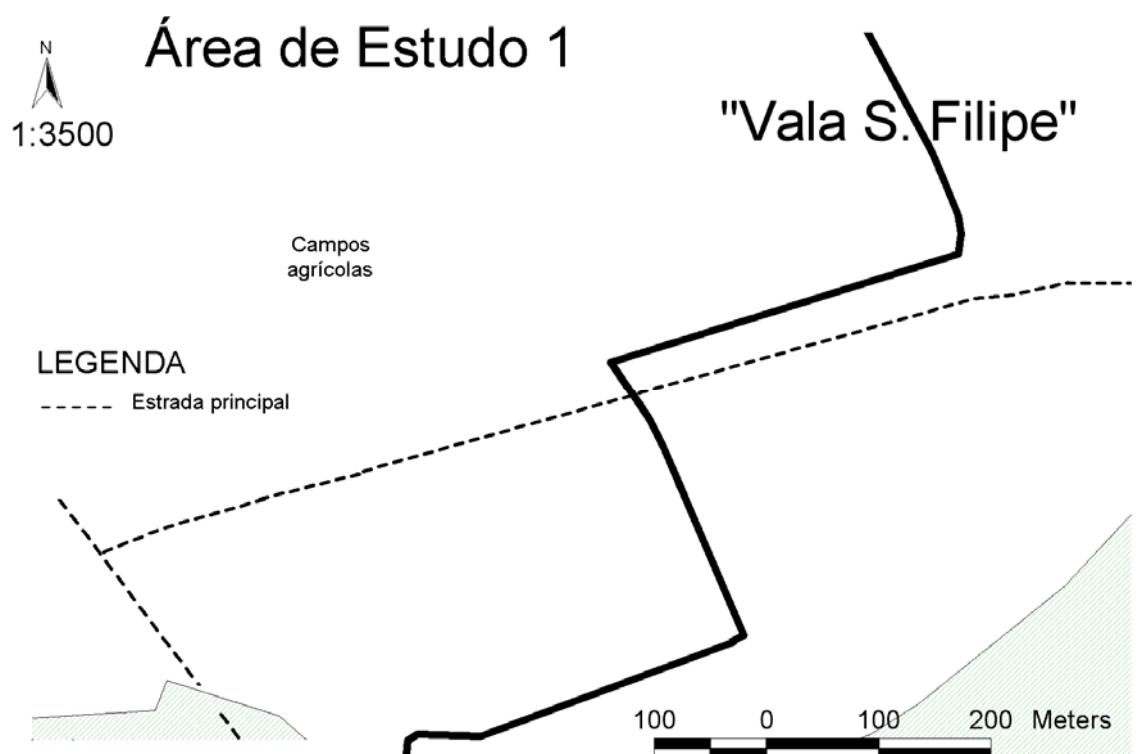


Figura 13 – Áreas de estudo 1 e 2.

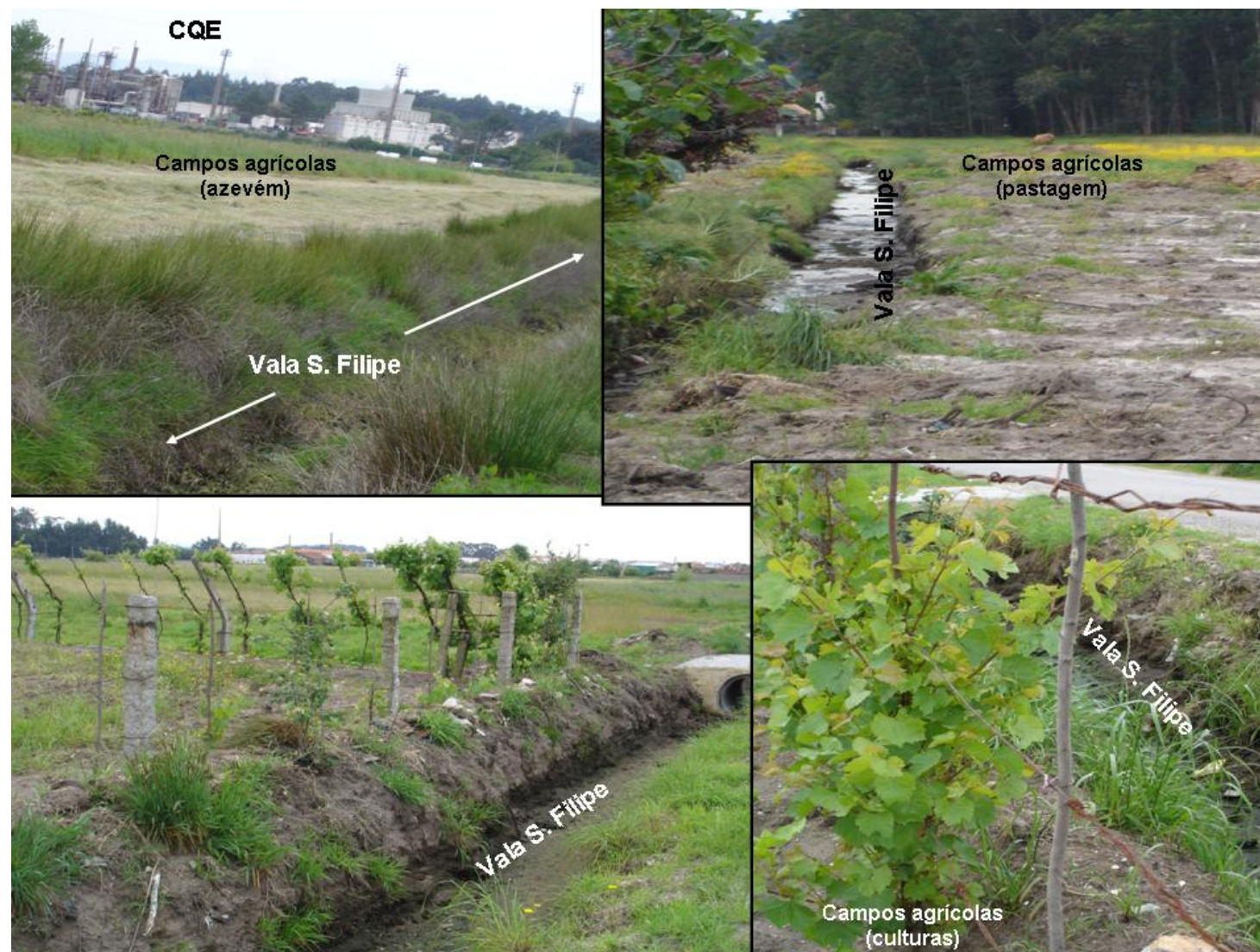


Figura 14 – Pormenor da Vala de S. Filipe ao longo dos campos agrícolas. Estas imagens foram tiradas em campos da área de estudo 1. É possível verificar a proximidade da vala às culturas existentes.

3. Materiais e métodos

3.1. Parâmetro avaliados em cada matriz

A Tabela 9 resume os parâmetros avaliados em cada matriz recolhida no âmbito deste trabalho. No caso dos solos foi determinado, para além da concentração em mercúrio total, o pH e o carbono total e orgânico, para permitir uma caracterização geral das amostras. Para o peixe foram determinados o comprimento e a massa, para avaliar a possível influência destes parâmetros na concentração de mercúrio, já que em princípio, devido aos efeitos de bioacumulação e biomagnificação, peixes maiores apresentarão teores de mercúrio mais elevados (Jackson, 1991; Watras *et al.*, 1998; Wiener *et al.*, 2003).

Tabela 9 – Parâmetros avaliados em cada uma das matrizes analisadas no âmbito deste trabalho.

Matriz	Parâmetros avaliados
Solo	Concentração de Hg pH Carbono total e orgânico
Plantas de forragem (<i>Lolium perenne</i>)	Concentração de Hg
Legumes	Concentração de Hg
Peixe (Ria de Aveiro e Oceano Atlântico)	Concentração de Hg Relação Humidade/Matéria Seca Comprimento Massa
Cabelo	Concentração de Hg

3.2. Metodologias

3.2.1. *Mercúrio total em amostras sólidas*

A determinação da concentração de mercúrio total foi feita por espectroscopia de absorção atômica após decomposição térmica da amostra e recolha do vapor de mercúrio numa amálgama de ouro (LECO AMA-254). Esta técnica tem a vantagem de permitir efectuar a análise directamente na amostra sólida, sem requerer qualquer pré-tratamento ou digestão, evitando perdas de mercúrio e contaminação. Tem também a vantagem de não sofrer interferências de matriz.

A decomposição térmica da amostra decorre num tudo de combustão, em atmosfera oxigenada. Os produtos de decomposição são transportados pelo fluxo de oxigénio até um catalisador, onde os halogéneos e os óxidos de azoto e enxofre são retidos. Os restantes produtos de decomposição são então transportados até à amálgama de ouro, que retém selectivamente o mercúrio. Após o sistema ser “limpo” com oxigénio para remover quaisquer gases ou produtos de decomposição ainda presentes, a amálgama é aquecida, libertando-se o vapor de mercúrio. Uma vez mais, uma corrente de oxigénio transporta o vapor de mercúrio até uma célula de absorvância, posicionada no percurso óptico do espectrofotómetro de absorção atômica. A absorvância é medida a um comprimento de onda de 253.7 nm, e o seu valor é função da concentração de mercúrio na amostra.

Para cada amostra foram realizadas determinações sucessivas até se obter três réplicas com coeficiente de variação inferior a 10%.

3.2.2. *Mercúrio nas amostras de água*

A concentração de mercúrio reactivo nas amostras de água foi determinada por Espectroscopia de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (CV-AFS; PSA modelo Merlin 10.023. equipado com detector PSA modelo 10.003), usando cloreto estanoso (II) como agente redutor. O mesmo método foi aplicado para a determinação do mercúrio total, após a adição de 500 µL de solução saturada de persulfato de potássio a 50 mL do filtrado obtido no pré-tratamento da amostra e irradiação com lâmpada

UV (1000W), durante 30 minutos. Após a irradiação, o excesso de oxidante foi reduzido com 37.5 µL de solução de hidroxilamina 12% (m/V), imediatamente antes da análise (Mucci *et al.*, 1995).

O equipamento foi calibrado diariamente com soluções padrão acidificadas (HNO_3 *mercury-free*), preparadas a partir de uma solução de 1000 mg L⁻¹ (BDH). O limite de detecção para o mercúrio reactivo foi 1.4 ng L⁻¹ e para o mercúrio total 2.3 ng L⁻¹. Simultaneamente com as amostras foram sempre analisados brancos, sendo a sua contribuição corrigida quando necessário.

3.2.3. pH e carbono total e orgânico

O pH dos solos foi determinado numa suspensão 1:5 (V/V) de solo em CaCl_2 0.01 mol L⁻¹ de acordo com a ISO 10390:1994, usando um medidor de pH WTW modelo 538.

A percentagem de carbono total foi determinada directamente por combustão da amostra, num analisador elementar (LECO CNH-2000). O carbono orgânico foi determinado de igual forma, após terem sido removidos os carbonatos presentes por digestão da amostra em HCL 4 mol L⁻¹ em banho de areia (50°C), durante 16 horas, de acordo com ISSO 10694:1995. O controlo de qualidade na determinação do carbono total e do carbono orgânico foi efectuado com o Material de Referência Certificado Vector Soil3, cuja recuperação foi 114 ± 3% (média ± desvio padrão).

3.3. Controlo de Qualidade

O controlo de qualidade das quantificações de mercúrio total nas diferentes matrizes sólidas foi efectuado através da análise de Materiais de Referência Certificados (MRC) adequados a cada matriz (Tabela 10). Os MRC foram analisados em triplicado, diariamente, no início e no fim da análise das amostras, de modo a

avaliar a resposta do equipamento. Todos os MRC apresentaram uma recuperação média situada no intervalo 80-120%.

Tabela 10 – Recuperação média (grau de confiança 95%) relativa aos valores certificados de mercúrio total obtida para os materiais de referência utilizados para cada uma das matrizes estudadas.

Matriz	Parâmetro	MRC	Recuperação média ± desvio padrão
Solo	Mercúrio	BCR-141R	95 ± 10%
Plantas de forragem	Mercúrio	BCR-60	99 ± 9%
Legumes	Mercúrio	BCR-60	99 ± 9%
Peixe	Mercúrio	TORT-2	106 ± 5%
		DORM-2	101 ± 3%
Cabelo	Mercúrio	BCR-397	93 ± 4%

4. Resultados

4.1. Solos

Com o objectivo de avaliar a contaminação por mercúrio dos solos agrícolas de Estarreja foram colhidas 139 amostras em 15 campos diferentes, seis dos quais se situam do perímetro urbano da cidade de Estarreja. Os restantes nove campos encontram-se no perímetro do Complexo Químico. Na fracção < 2 mm destas amostras de solo foi analisado, não só o teor de mercúrio, mas também o pH, percentagem de carbono total e carbono orgânico, para se obter uma caracterização geral dos solos. Os resultados obtidos para todos os parâmetros avaliados encontram-se no Anexo I. A estatística descritiva dos resultados referentes à concentração de mercúrio está sumariada na Tabela 11 e nos *boxplots* da Figura 15. Os resultados referem-se não só à totalidade das amostras, mas estão também divididos em área de estudo 1 (zona contaminada e não contaminada) e área de estudo 2. Os restantes parâmetros avaliados (pH, % carbono total e orgânico) encontram-se na Tabela 12.

Tabela 11 – Concentrações de mercúrio total (mg kg^{-1}) nos solos amostrados.

			Hg (mg kg^{-1})
Total			
	N		139
	Média		5.4
	Intervalo de 95% confiança	Limite superior	7.8
		Limite inferior	3.1
	Mediana		0.41
	Desvio padrão		14
	Variância		196
	Mínimo		0.010
	Máximo		91

Área Estudo 1 (não contaminada)

N	96
Média	0.41
Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 0.49 Limite inferior 0.33
Mediana	0.29
Desvio padrão	0.40
Variância	0.16
Mínimo	0.010
Máximo	2.0

Área de estudo 1 (contaminada)

N	26
Média	27
Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 36 Limite inferior 18
Mediana	22
Desvio padrão	22
Variância	482
Mínimo	4.6
Máximo	91

Área de estudo 2

N	17
Média	0.51
Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 0.62 Limite inferior 0.41
Mediana	0.54
Desvio padrão	0.21
Variância	0.042
Mínimo	0.12
Máximo	0.88

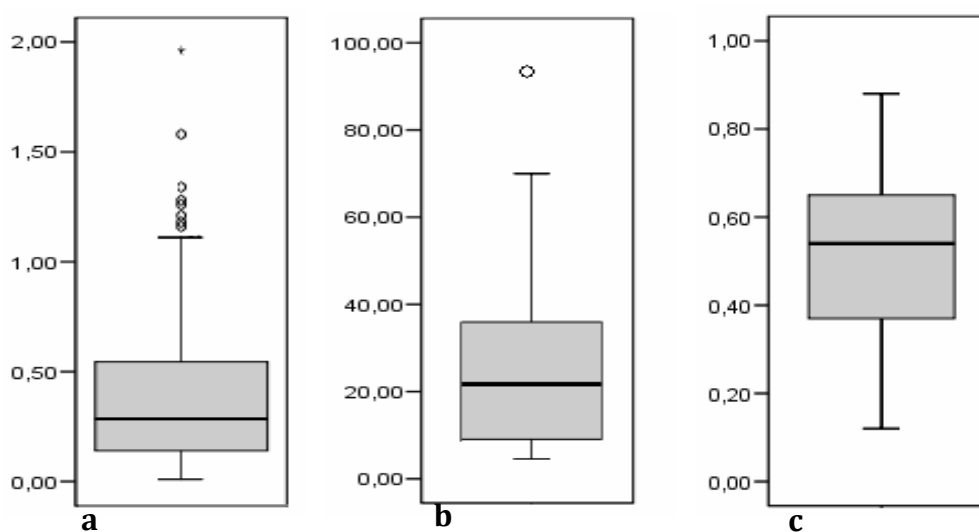


Figura 15 - Boxplot da concentração total de mercúrio para os solos. a) Área de estudo 1 – não contaminada; b) Área de estudo 1 –contaminada; c) Área de estudo 2.

Tabela 12 – Estatística descritiva dos resultados referentes aos parâmetros determinados para caracterização das amostras de solos (pH, % carbono total e orgânico).

	pH	%C total	%C orgânico
n	139	139	139
Média	4.9	2.7	2.2
Desvio padrão	0.6	0.5	0.5
Mediana	4.8	2.6	2.1
Mínimo	3.9	1.6	1.2
Máximo	7.0	5.7	4.9

O solo tem relevância importante no ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente, uma vez que este metal é principalmente acumulado neste compartimento, sendo nele que se encontra 90 a 95% do mercúrio antrópico libertado para a atmosfera (Fitzgerald et al., 1998). Assim, é importante considerar o solo como ponto

de partida quando se pretende estudar o impacto do mercúrio no ambiente e, conseqüentemente, na população. É a partir do solo que as plantas ou vegetais podem absorver este metal, sendo uma das vias pela qual entra na cadeia alimentar.

Os níveis de mercúrio encontrados nas 139 amostras de solo agrícola de Estarreja analisadas revelaram que os valores são muito variáveis, estando compreendidos entre 0.010 e 91 mg kg⁻¹ (média 5.4 mg kg⁻¹; mediana 0.41 mg kg⁻¹). Diferenças de cerca de 10³ vezes foram encontradas entre os valores mínimo e máximo. Esta gama alargada de concentrações permite confirmar a variabilidade espacial e heterogeneidade que ocorre frequentemente neste tipo de matriz (Rodrigues *et al.*, 2006b). Contudo, o baixo valor da mediana encontrada (0.41 mg kg⁻¹) indica que apenas um pequeno número de amostras apresenta elevado teor de mercúrio.

A área de estudo 1, que se encontra junto ao Complexo Químico de Estarreja, é caracterizada por campos agrícolas usados principalmente para fins agro-pecuários, e nos quais ainda é possível verificar a presença da Vala de S. Filipe, apesar de, actualmente os efluentes das indústrias situadas no Complexo Químico de Estarreja já seguirem em condutas fechadas. Contudo, é de salientar os largos anos que esta vala transportou efluentes líquidos gerais da Quimigal e da Uniteca, atravessando inúmeros terrenos de cultivo, sem qualquer controlo de contaminação em épocas de cheias ou de maiores descargas (Ferreira, 1993), permitindo que os efluentes alagassem os terrenos e que o mercúrio atingisse os solos. Dada a persistência deste metal no solo, elevadas concentrações do mesmo foram ainda encontradas nas zonas do terreno junto à vala. Os resultados mostram que a concentração de mercúrio é mais alta nestes pontos, do que em qualquer outra zona analisada. Na Figura 16 é possível verificar os locais de concentração mais elevada, paralelos à Vala de S. Filipe. Nestas amostras, a concentração variou entre 4.6 to 91 mg kg⁻¹, com um valor médio e mediano de 27 e 22 mg kg⁻¹, respectivamente. Por outro lado, concentrações inferiores a 2.0 mg kg⁻¹ podem ser encontradas apenas a 25 m da vala, como se pode verificar na Figura 16. As restantes amostras analisadas na área de estudo 1 revelaram ter teores de mercúrio muito inferiores, com excepção de alguns pontos de

concentração mais elevada (máximo 14 mg kg⁻¹). Encontrando-se na direcção predominante do vento, o mercúrio aqui encontrado pode ser resultado da deposição atmosférica.

As amostras colhidas na parte urbana da cidade (área de estudo 2, Figura 17) apresentam valores na ordem dos 0.54 mg kg⁻¹ (mediana). Este valor é semelhante ao encontrado em áreas urbanas de diversas cidades (Tabela 13). Portanto, embora seja mais elevado que a referência mundial, 0.05 mg kg⁻¹, (Reimann et al., 1998), esta concentração pode ser considerada normal para áreas urbanas industrializadas. Na cidade de Aveiro, situada a cerca de 15 km a Nordeste, um estudo feito por Rodrigues *et al.* (2006b) em solos urbanos, menciona uma concentração mediana de mercúrio de 0.091 mg kg⁻¹, ou seja cerca de cinco vezes inferior à encontrada em Estarreja, o que reflecte a influência da fábrica de cloro-soda no ambiente em redor, mesmo para distâncias superiores a 2 km.

Tabela 13 - Concentrações de mercúrio total (mg kg⁻¹) determinadas em solos noutros estudos.

Localização geográfica, ano	Outras especificações	N.º de amostras	Gama de valores	^a Média/ ^b Mediana	Referência
Mundo	-	-	-	0.050 ^b	Reimann et al., 1998
Palermo, Itália	Solo urbano	-	0.040–7.0	0.68 ^b	Manta et al., 2002
Aveiro, Portugal	Solo urbano	25	0.015-0.50	0.091 ^b	Rodrigues <i>et al.</i> , 2006b
Glasgow, Escócia	Solo urbano	27	0.31-5.2	1.6 ^a ; 1.8 ^b	Rodrigues et al., 2006a
Ljubljana, Eslovénia	Solo urbano	25	0.15-0.86	0.41 ^a ; 0.38 ^b	Rodrigues et al., 2006a
Sevilha, Espanha	Solo urbano	32	0.11-1.3	0.42 ^a ; 0.30 ^b	Rodrigues et al., 2006a
Torino, Itália	Solo urbano	25	0.21-0.90	0.48 ^a ; 0.47 ^b	Rodrigues et al., 2006a
Uppsala, Suécia	Solo urbano	25	0.015-1.2	0.35 ^a ; 0.25 ^b	Rodrigues et al., 2006a
Trondheim, Noruega	Solo urbano	-	<0.20-4.5	0.13 ^b	Reimann et al., 1998
Oslo, Noruega	Solo urbano	300	<0.0010-2.3	0.060 ^b	Tijhuis et al., 2002
Jakobstad, Finlândia	Solo urbano	32	0.011-0.093	0.093 ^b	Peltola et al., 2003
Changchun, China	Solo urbano	7	0.14-0.48	-	Fang et al., 2004
Khabarovsk, Rússia	Solo urbano, industrializado	122	0.011–0.95	0.080 ^b	Kot et al., 2002
Amursk, Rússia	Solo urbano, industrializado	30	0.0040–0.46	0.18 ^b	Kot et al., 2002
Amursk, Rússia	Solo urbano, industrializado, contaminado	6	0.71–17	-	Kot et al., 2002

Localização geográfica, ano	Outras especificações	N.º de amostras	Gama de valores	^a Média/ ^b Mediana	Referência
Bélgica	Solo agrícola		0.030 – 4.2	0.12 ^a	Tack <i>et al.</i> , 2005
Canadá	Solo agrícola		0.0050–0.13	0.050 ^b	Reimann <i>et al.</i> , 1998
Holanda, 2004	Arredores fábrica cloro-soda. 0-30 cm.	5	4.3 – 1150	-	Bernaus <i>et al.</i> , 2006
Lago Balkyldak, Norte Cazaquistão, 2007	Arredores fábrica cloro-soda. 0-10 cm; 10-20 cm; 20-30 cm.		0.22 – 5.7 0.28 – 4.5 0.23 – 2.2	2.7 ^a 1.8 ^a 1.1 ^a	Ullrich <i>et al.</i> , 2007
Rio Irtysh, Norte Cazaquistão, 2007	Arredores fábrica cloro-soda. Core 1: 0-10cm Core 2: 0-10 cm; 10-20 cm; 100-150 cm.		0.11 – 0.32 - - -	- 0.13 ^a 4.3 ^a 2.3 ^a	Ullrich <i>et al.</i> , 2007
Livorno, Itália	Arredores fábrica cloro-soda	8	0.070 – 0.61	0.38 ^a	Maserti <i>et al.</i> , 1991
USA, 2000	Arredores fábrica cloro-soda	15	0.70 – 9.4	4.7 ^a	Southworth <i>et al.</i> , 2004
Almadén, Espanha	Almadenejos- zona metalúrgica	18	6 – 8889	2573 ^a	Higuerasa <i>et al.</i> , 2003
Estarreja, Portugal	Arredores fábrica cloro-soda. 0-5 cm	103	0.12 – 49	0.82 ^a ; 0.59 ^b	Inácio <i>et al.</i> , 1998

^amédia; ^bmediana

A especiação e mobilidade do mercúrio e, conseqüentemente a sua disponibilidade para atingir outros compartimentos ambientais e entrar na cadeia alimentar estão fortemente dependentes de factores característicos dos solos, como o pH e a concentração de matéria orgânica, entre outros (Winfrey et al., 1990; Babiarez et al., 2001). Assim, torna-se relevante fazer uma caracterização dos solos analisados (Tabela 12), com o objectivo de: a) verificar a influência destes factores na presença de mercúrio nos solos recolhidos; b) inferir, de acordo com as características do solo, qual a eventual disponibilidade que o mercúrio pode ter para ser absorvido pelas raízes ou chegar aos sistemas naturais de água, entrando na cadeia alimentar.

O pH mediano das amostras de solo recolhidas foi 4.8, tendo variado de ácido a neutro (3.9 – 7.0). O coeficiente de correlação (r) entre o valor de pH e a concentração de mercúrio foi determinado, de modo a verificar a influência deste factor na sorção do metal ao solo, tendo sido encontrado um coeficiente de correlação $r=0.24$ ($p=0.004$) que, ainda que significativo, é muito baixo (Tabela 14). Assim, o pH não parece ter uma forte influência na associação do mercúrio aos solos analisados. Os solos arenosos podem também ser considerados pobres em matéria orgânica, uma vez que a mediana encontrada para a percentagem total de carbono foi 2.6% e para o carbono orgânico 2.1%. A pequena diferença entre o carbono total e o carbono orgânico permite concluir que estes solos têm baixo teor em carbonatos. A correlação entre a concentração de mercúrio e a percentagem em carbono orgânico revelou que estes dois parâmetros não estão significativamente correlacionados ($p=0.22$). De facto, é possível observar que às amostras contendo elevado teor em mercúrio não corresponde uma elevada percentagem de carbono orgânico.

Deste modo, no caso particular de Estarreja, a distância à Vala de S. Filipe, bem como a presença de uma fonte emissora, parece ser o factor primordial para explicar a distribuição e a presença de concentrações elevadas de mercúrio neste sector ambiental.

Tabela 14 – Coeficiente de correlação (r) entre a concentração de mercúrio no solo e o pH, carbono total e orgânico

	pH	% C total	% C orgânico
Hg solo	r=0.24*	r=0.20*	r=0.11
	p=0.004	p=0.017	p=0.22

*Correlação significativa para $\alpha=0.05$.

Desconhecem-se os valores de *background* de mercúrio nesta região, exceptuando o determinado por Ferreira (1993) na zona de Cortegaça (0.28 mg kg⁻¹) e por Rodrigues *et al.* (2006b) em Aveiro (0.091 mg kg⁻¹). O primeiro, sendo relativamente elevado, não deve ser utilizado como valor de referência. Por outro lado, estão disponíveis vários dados resultantes de estudos efectuados em arredores de fábricas de cloro-soda e dos quais foi feita uma recolha bibliográfica que se encontra sumariada na Tabela 13. Os níveis encontrados em Estarreja são mais baixos do que os encontrados por Bernaus *et al.* (2006) na Holanda, mas, de um modo geral, são mais altos que os reportados noutros estudos, especialmente no que diz respeito aos valores máximos.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os determinados por Inácio *et al.* (1998) (média 0.82 mg kg⁻¹; mediana 0.59 mg kg⁻¹) na mesma zona pode observar-se que a gama de concentração no estudo presente é mais alargada. Contudo, sendo a mediana ligeiramente inferior, a presença de valores mais altos deve-se ao facto de ter sido amostrada uma zona altamente contaminada. Se estas amostras forem excluídas e forem apenas consideradas as que distem, pelo menos 25 m à Vala de S. Filipe, o valor médio baixa para 0.46 mg kg⁻¹. Ou seja, em apenas 15 anos, o teor de mercúrio na camada superficial dos solos de Estarreja sofreu uma redução para cerca de metade. Contudo, este valor, por si só, não é indicativo de que o mercúrio não está a entrar na cadeia alimentar.

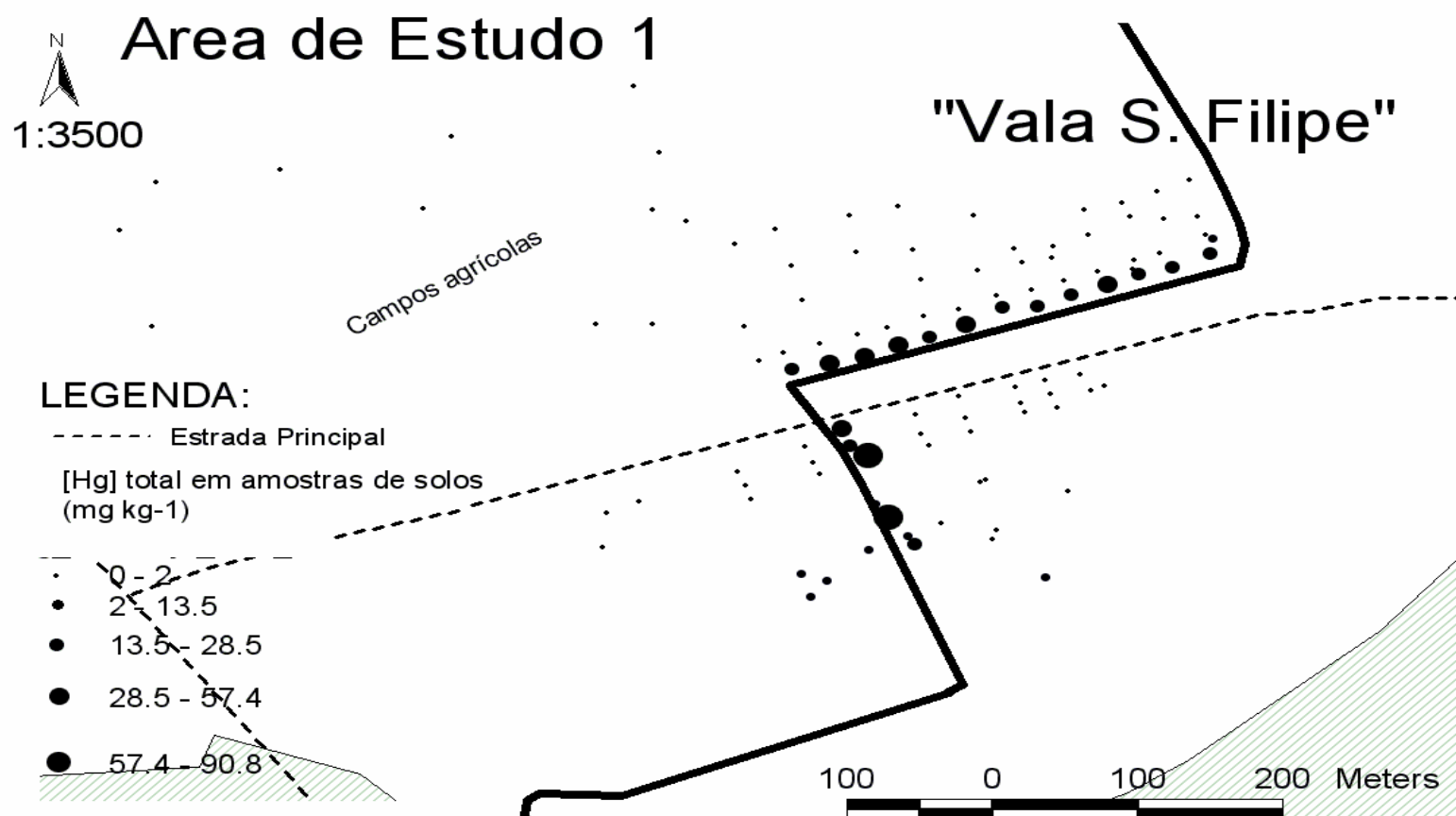


Figura 16 – Concentrações de mercúrio (mg kg⁻¹) nas amostras de solo da área de estudo 1.

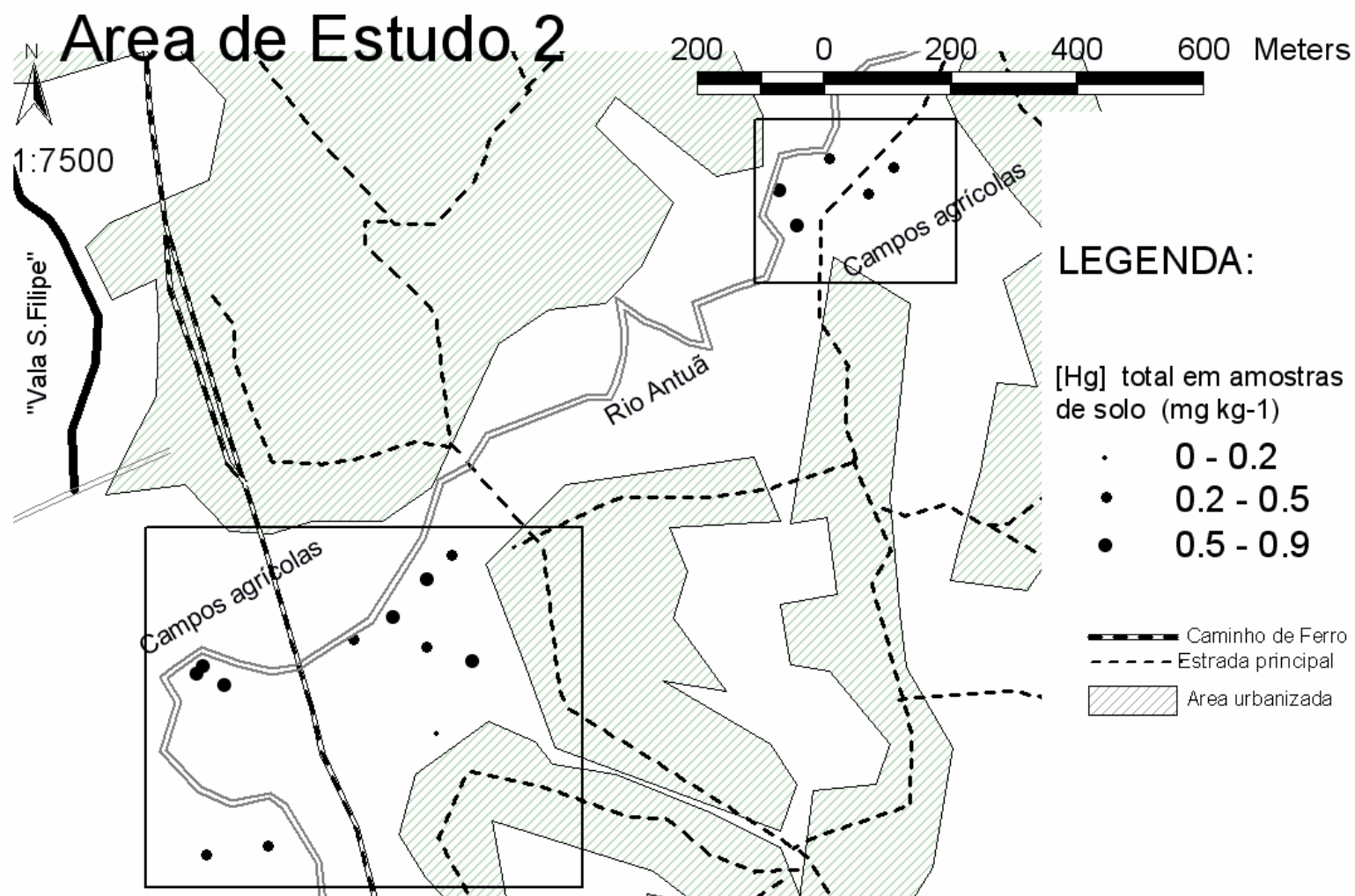


Figura 17 - Concentrações de mercúrio (mg kg⁻¹) nas amostras de solo da área de estudo 2.

4.2. Plantas de forragem

O mercúrio não é um elemento essencial para as plantas, mas pode ser facilmente absorvido por estas a partir de solos contaminados e acumulado nos seres vivos através da cadeia alimentar. Por este motivo, a acumulação de mercúrio em plantas que se desenvolvem em zonas contaminadas é preocupante, não pela biomagnificação na planta em si, mas porque a concentração e efeitos intensificam-se na cadeia solo-planta-herbívoros-carnívoros (Panda *et al.*, 1992). Deste modo, o comportamento do mercúrio nos solos pode influenciar o seu potencial risco para a saúde humana (Suzuki *et al.*, 2004; Jing *et al.*, 2007).

Na zona de Estarreja, os terrenos agrícolas são utilizados, não só para cultivo, mas também para pastagem, sendo que a planta de forragem mais abundante é o *Lolium perenne* (azevém). Se o mercúrio presente no solo estiver a ser incorporado nas plantas que servem de alimento aos animais, estes poderão estar a ser contaminados, dando origem a produtos de origem animal não seguros (Speedy, 2001). Posteriormente, ao serem consumidos pelo Homem, permitem que este seja também atingido pelo mercúrio, pelo que é importante monitorizar os níveis deste metal, desde a base da cadeia alimentar. Como já foi dito, o *Lolium perenne* é a espécie mais comum na zona de estudo, pelo que foi a escolhida para fazer esta monitorização.

Tendo a primeira amostragem sido efectuada logo após o período de colheitas, o azevém ainda se encontrava pouco desenvolvido, pelo que as amostras colhidas foram analisadas na sua totalidade (“completo”), sem distinção entre raiz e parte aérea, com o objectivo de garantir quantidades adequadas que permitissem a quantificação do metal. Nas amostragens seguintes, o azevém já se encontrava mais desenvolvido e em maior quantidade, o que permitiu recolher maior quantidade de amostra, fazendo-se a separação entre raiz e parte aérea na análise. A Tabela 15 e a Figura 18 apresentam os resultados obtidos nas duas situações descritas, enquanto no Anexo II são apresentados os resultados obtidos para todas as amostras de *Lolium perenne* analisadas. Os resultados encontram-se divididos em “completo” (amostras em que não foram diferenciadas raiz e parte aérea), raízes e parte aérea.

Tabela 15 - Estatística descritiva dos resultados obtidos para o azevém.

			Hg (mg kg ⁻¹)
Completo	N		26
	Média		0.30
	Intervalo de 95%	Limite superior	0.69
	de confiança	Limite inferior	-0.93
	Mediana		0.040
	Desvio padrão		0.97
	Variância		0.95
	Mínimo		0.014
	Máximo		4.8
Raiz	N		32
	Média		0.38
	Intervalo de 95%	Limite superior	0.58
	de confiança	Limite inferior	0.32
	Mediana		0.063
	Desvio padrão		0.56
	Variância		0.32
	Mínimo		0.0070
	Máximo		2.0
Parte aérea	N		36
	Média		0.16
	Intervalo de 95%	Limite superior	0.24
	de confiança	Limite inferior	0.087
	Mediana		0.067
	Desvio padrão		0.22
	Variância		0.048
	Mínimo		0.018
	Máximo		0.98

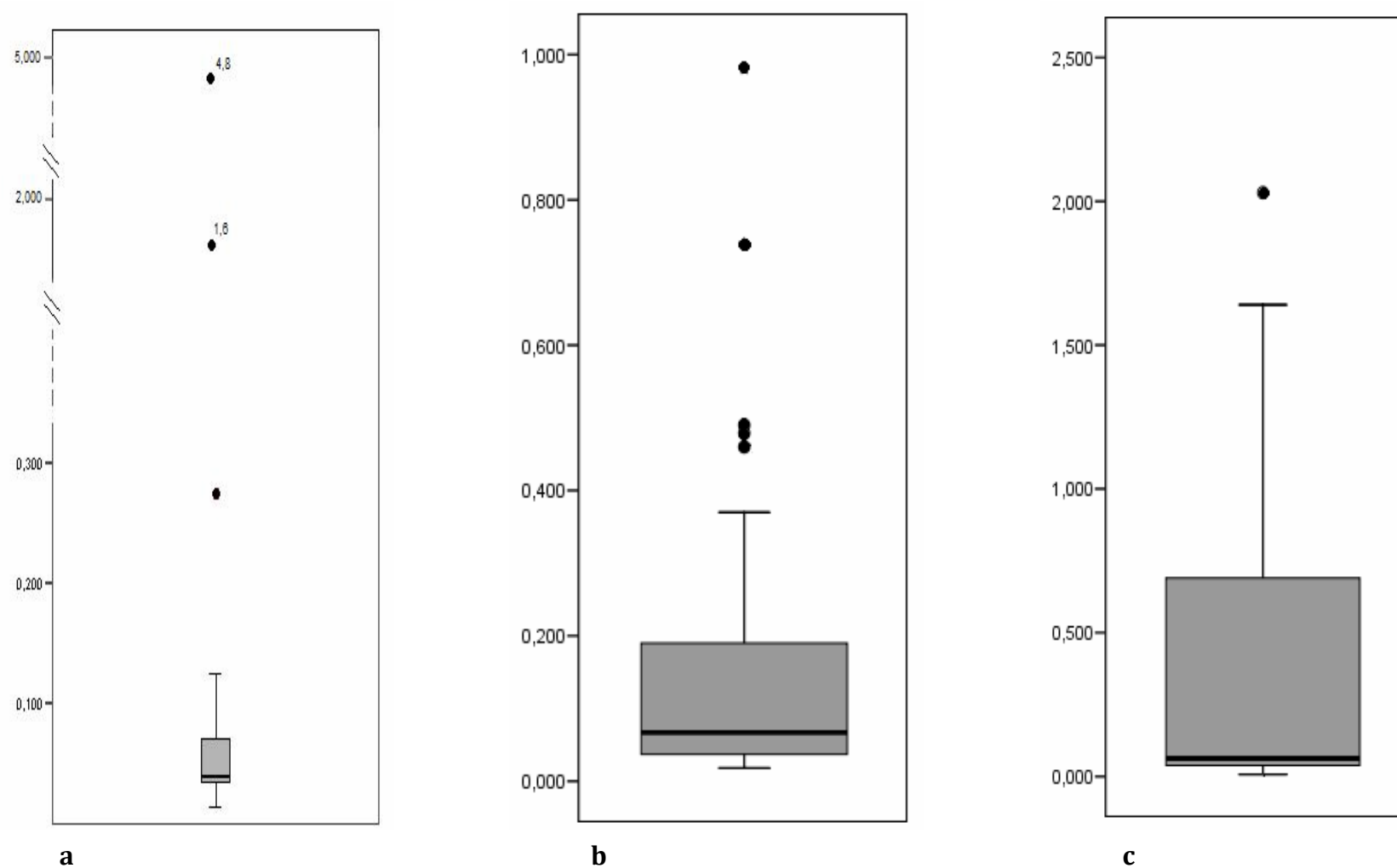


Figura 18 – Boxplot da concentração total de mercúrio para o *Lolium perenne*. a) Completo; b) Parte aérea; c) Raiz.

A concentração de mercúrio nas raízes analisadas variou entre 0.0070 e 2.0 mg kg⁻¹ (média 0.38 mg kg⁻¹ e mediana 0.063 mg kg⁻¹), enquanto na parte aérea variou entre 0.018 e 0.98 mg kg⁻¹ (média 0.16 mg kg⁻¹ e mediana 0.067 mg kg⁻¹)

Elevadas concentrações de mercúrio no solo estão geralmente associadas a maiores concentrações de mercúrio disponíveis para serem absorvidas pelas raízes de determinadas espécies vegetais, pelo que a contaminação do solo com este metal poderá reflectir-se ao nível da contaminação de plantas com capacidade específica de absorção de mercúrio (Maserti *et al.*, 1991; Millán *et al.*, 2006; Molina *et al.*, 2006). Embora, não tenham sido encontrados níveis muito elevados, a presença de mercúrio nas raízes pode dever-se à absorção directa do solo. Pela análise da Figura 19 e da Tabela 16, a absorção de mercúrio pelas raízes das plantas, dependendo da concentração do metal no solo, parece ser evidente, o que confirma a hipótese de Maserti *et al.* (1991). O coeficiente de correlação é, neste caso, $r=0.57$ ($p=0.009$). A absorção do metal pelas raízes também parece estar restrita à concentração e biodisponibilidade do metal no solo e a acumulação depende da idade dos tecidos, tendo os tecidos mais velhos concentrações geralmente mais elevadas de mercúrio (Cooper *et al.*, 2001). As plantas analisadas ainda se encontravam pouco desenvolvidas, o que pode justificar os baixos níveis de mercúrio encontrados, mesmo em plantas colhidas em zonas muito contaminadas. Outros factores a considerar são as características do solo. Em solos, pobres em matéria orgânica, o mercúrio encontra-se preferencialmente associado aos componentes minerais (Biester *et al.*, 2002). Como estes solos são permeáveis, em princípio, o mercúrio pode migrar facilmente para camadas mais profundas, o que pode justificar a sua baixa disponibilidade para as raízes e os baixos valores de mercúrio encontrados nas plantas recolhidas.

Figura 19 – Relação entre a concentração de mercúrio nos solos, raiz e parte aérea de *Lolium perenne*.

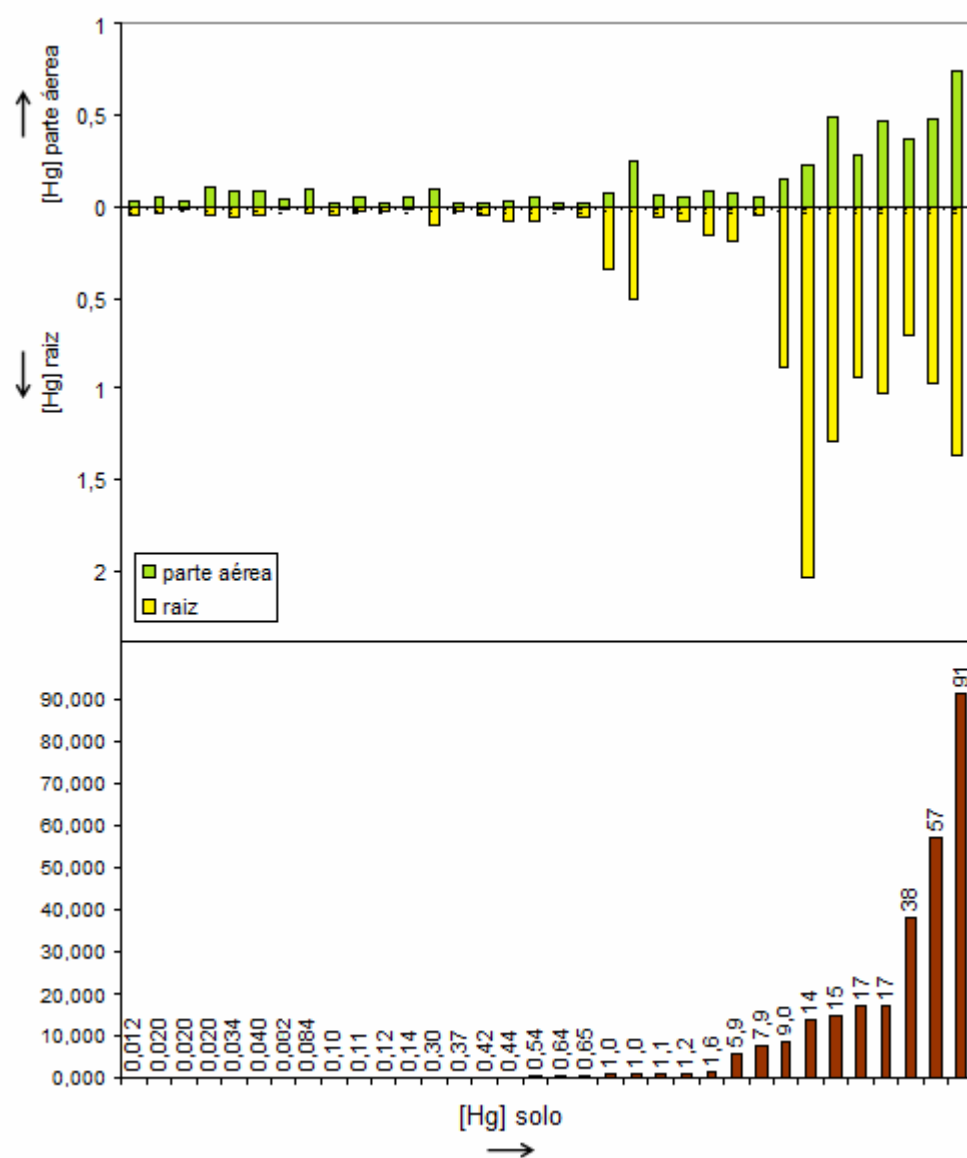


Tabela 16 – Coeficientes de correlação ($\alpha=0.05$) entre as concentrações de mercúrio no solo e as diversas partes do azevém.

	Coeficiente de correlação
Solo_Completo	$r=0.60$; $p=0.001$
Solo_Raiz	$r=0.57$; $p=0.009$
Solo_Parte aérea	$r=0.51$; $p=0.007$
Raiz_Parte aérea	$r=0.68$; $p=1.2 \times 10^{-4}$

A acumulação de mercúrio nas raízes depende da concentração em que está presente no solo, mas o transporte deste para as folhas e caule não é significativo na maioria das espécies (Maserti *et al.*, 1991; Lodenius, 1995; Caille *et al.*, 2004; Greger *et al.*, 2005). Assim, geralmente, o mercúrio atinge a parte aérea das plantas por deposição atmosférica (Maserti *et al.*, 1991; Lindberg *et al.*, 1992; Ericksen *et al.*, 2003; Caille *et al.*, 2004), sobretudo quando a distância à fonte emissora é tão pequena que o transporte atmosférico possa ser relevante (Pio *et al.*, 1986; Southworth *et al.*, 2004).

No caso específico do *Lolium perenne*, há indicação de haver relação entre o mercúrio presente na raiz e na parte aérea, uma vez que a correlação entre as concentrações nestes dois tecidos é elevada ($r=0.68$; $p=1.2 \times 10^{-4}$). Níveis mais altos de mercúrio na parte aérea são encontrados em plantas em que a raiz também apresenta níveis mais elevados. Do mesmo modo, parece haver uma tendência para estas plantas se encontrarem em solos mais contaminados. Contudo, o mercúrio encontrado na parte aérea pode também dever-se a deposição atmosférica. Neste caso, a concentração de mercúrio no solo “correspondente” pode ter resultado parcialmente deste processo, uma vez que a deposição atmosférica pode também contribuir para a contaminação do solo local.

A Directiva 2002/32/EC do Parlamento Europeu define como teor máximo de mercúrio em rações para alimentação animal 0.1 mg kg^{-1} . Das amostras analisadas neste estudo 28 excedem este teor limite. Dada a ligação entre a qualidade da ração e os alimentos de origem animal a que dão origem (carne ou leite, por exemplo), é essencial que a produção da primeira seja sujeita a controlo de qualidade, de modo a garantir a segurança do consumidor.

Sugere-se assim que, em locais onde elevadas concentrações de mercúrio podem ser encontradas, mais concretamente, junto à Vala de S. Filipe, deve ser restrito o cultivo, de modo a evitar a entrada de mercúrio na cadeia alimentar.

4.3. Água

As concentrações de mercúrio total e reactivo nas amostras de água encontram-se apresentadas na Tabela 17, tendo variado entre 3.9 e 526 ng L⁻¹ e < limite de detecção e 14.3 ng L⁻¹ respectivamente. Nos pontos A02, A05 e A06 não foram encontrados teores detectáveis de mercúrio reactivo. As análises realizadas nas amostras de água (7 amostras) apresentaram, na sua totalidade, concentrações inferiores ao limite estabelecido no Decreto-Lei 243/2001 pelo Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território para o consumo humano (1.0 µg L⁻¹).

Tabela 17 – Concentração de mercúrio total e reactivo (ng L⁻¹) nas amostras de água recolhidas.

Amostra		Hg total (ng L ⁻¹)	Hg reactivo (ng L ⁻¹)
Poços	1	526 ± 1	1.5 ± 0.3
	2	847 ± 76	14 ± 1
	3	3.9 ± 0.1	2.7 ± 0.4
	4	24 ± 1	<1.4
	5	32 ± 1	<1.4
	6	26 ± 1	2.3 ± 0.3
Ribeiro	7	12 ± 1	<1.4
Limite de detecção		2.3	1.4

Embora os níveis de mercúrio encontrados possam ser considerados baixos, existe o risco de acumulação deste metal nas colheitas, uma vez que a água destes poços é utilizada para a rega dos campos. Contudo, mesmo em baixa concentração, as águas destes poços podem constituir um problema, em virtude da capacidade de bioacumulação e biomagnificação do mercúrio, associada à elevada toxicidade deste metal.

No ponto de colheita A03 foram observados teores de mercúrio total e reactivo mais elevados que nos restantes pontos de colheita. Estes valores podem atribuir-se à proximidade deste poço à vala de São Filipe (dista 10 m em linha recta). Sendo os solos da área de estudo pouco ricos em matéria orgânica, estes são permeáveis aos efluentes líquidos, arrastando consigo os contaminantes que conseguem facilmente penetrar no subsolo, atingindo os lençóis freáticos e contaminando a água. A detecção deste teor de mercúrio neste poço é especialmente preocupante pois, segundo informações obtidas com agricultores locais, este não só é utilizado para rega, como também, até há cerca de dois anos, era usado para captação de água para consumo humano.

4.4. Legumes

No âmbito deste trabalho foram recolhidas e analisadas 21 amostras de legumes, dando-se ênfase às espécies mais abundantes e mais consumidas na região. Os resultados obtidos, bem como as espécies analisadas encontram-se no Anexo III.

Os níveis de mercúrio variaram entre 0.010 e 0.25 mg kg⁻¹ sendo o valor médio 0.079 mg kg⁻¹ (Tabela 18, Figura 20).

Tabela 18 – Estatística descritiva dos resultados obtidos para os legumes.

			Hg (mg kg ⁻¹)
Total	n		21
	Média		0.079
	Intervalo de 95% de confiança	Limite superior	0.10
		Limite inferior	0.054
	Mediana		0.070
	Desvio padrão		0.053
	Variância		0.0030
	Mínimo		0.010
	Máximo		0.25
Mercado	n		15
	Média		0.069
	Intervalo de 95% de confiança	Limite superior	0.090
		Limite inferior	0.047
	Mediana		0.070
	Desvio padrão		0.039
	Variância		0.0010
	Mínimo		0.010
	Máximo		0.17

Campo	n	6
Média		0.10
Intervalo de 95% de confiança	Limite superior	0.19
	Limite inferior	0.022
Mediana		0.085
Desvio padrão		0.08
Variância		0.0060
Mínimo		0.020
Máximo		0.25

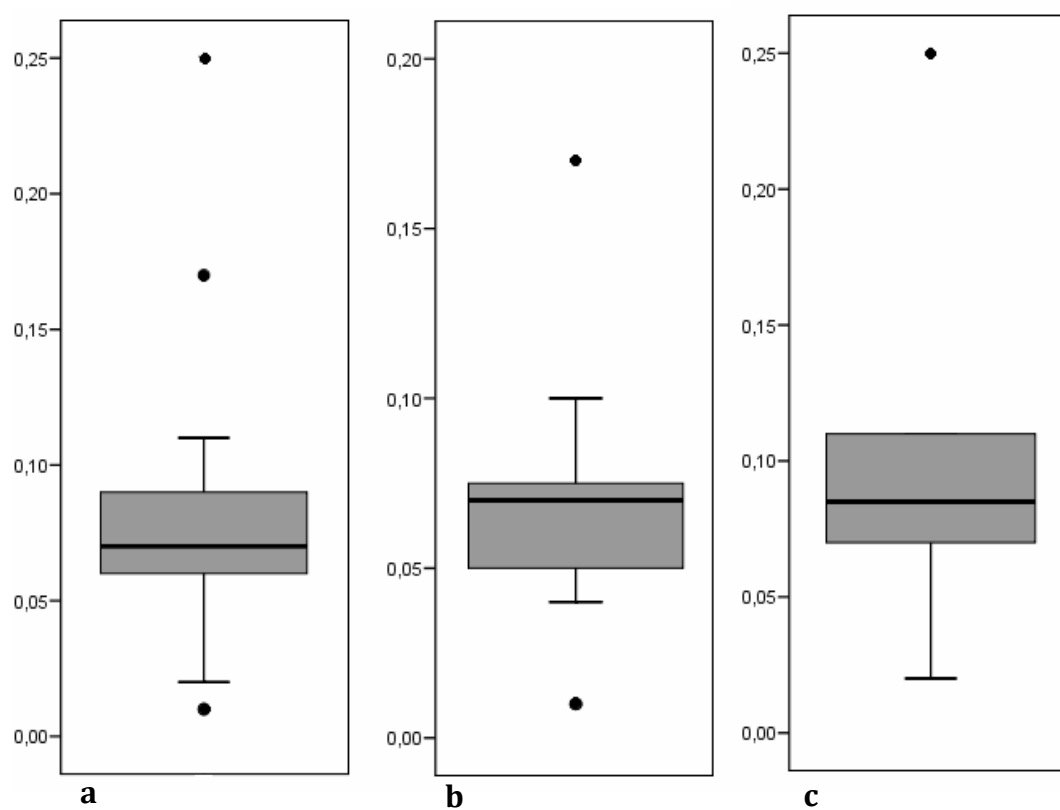


Figura 20 - Boxplot da concentração total de mercúrio para os legumes. a) Total; b) Mercado; c) Campo.

Uma vez que foram analisados legumes provenientes dos campos agrícolas vizinhos do Complexo Químico de Estarreja e, portanto, com nível de contaminação potencialmente elevado, e legumes do Mercado Municipal de Estarreja foi possível determinar a influência da proximidade destas culturas à fonte emissora, uma vez que os legumes do mercado são produzidos em regiões relativamente afastadas do Complexo Químico. Os resultados do teste de Mann-Whitney não permitem verificar que haja diferença significativa entre os dois locais de colheita de legumes ($U= 27.5$; $p=0.165$), pelo que se pode inferir que a distância à fábrica de cloro-soda não parece interferir de uma forma relevante no teor de mercúrio encontrado nos legumes.

Considerando os baixos valores de mercúrio encontrados, não há razão para acreditar que os legumes cultivados na zona de Estarreja constituam um risco para os consumidores. Embora os níveis de mercúrio sejam baixos, a presença do metal pode dever-se a deposição atmosférica e à presença de mercúrio no solo, já que os vegetais “folhosos”, como a alface, espinafres e couves, podem absorver os elementos presentes no solo (Tandi *et al.*, 2004).

O milho (*Zea mays*) é extensivamente produzido na zona de Estarreja e é usado sobretudo para alimentação do gado e produção de farinha. Apesar de as amostragens terem sido feitas já após o período das colheitas, ainda foi possível encontrar cinco amostras de milho. Contudo, todas as amostras analisadas se encontravam abaixo do limite de detecção, o que leva a concluir que, mesmo em solos contaminados, o milho não parece ter capacidade para absorver mercúrio.

4.5. Peixe

As amostras de peixe foram recolhidas em diversos locais de Estarreja. Estes locais foram seleccionados após ter sido efectuado um inquérito à população local acerca dos seus hábitos alimentares. De acordo com as informações obtidas, a maioria das pessoas compra o peixe em hipermercados ou no peixeiro local e, uma menor percentagem, compra o peixe no Mercado Municipal. Nos dois primeiros casos, o peixe é capturado no Oceano Atlântico e no último caso, foi possível encontrar peixe capturado no Oceano Atlântico, mas também na Ria de Aveiro. Diferentes espécies de peixe (Anexo IV) foram adquiridas em todos estes locais para garantir que todo o peixe que chega à população era considerado neste estudo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 19 e na Figura 21.

Tabela 19 – Estatística descritiva para os resultados obtidos para o peixe.

		Hg (mg kg ⁻¹)
Total	N	30
	Média	0.092
	Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 0.13
		Limite inferior 0.056
	Mediana	0.050
	Desvio padrão	0.095
	Variância	0.0090
	Mínimo	0.010
	Máximo	0.42

		Hg (mg kg ⁻¹)
Ria de Aveiro	N	12
	Média	0.12
	Intervalo de 95%	Limite superior 0.21
	de confiança	Limite inferior 0.038
	Mediana	0.060
	Desvio padrão	0.13
	Variância	0.018
	Mínimo	0.010
	Máximo	0.42
O. Atlântico	N	18
	Média	0.080
	Intervalo de 95%	Limite superior 0.12
	de confiança	Limite inferior 0.040
	Mediana	0.050
	Desvio padrão	0.063
	Variância	0.0040
	Mínimo	0.030
	Máximo	0.25

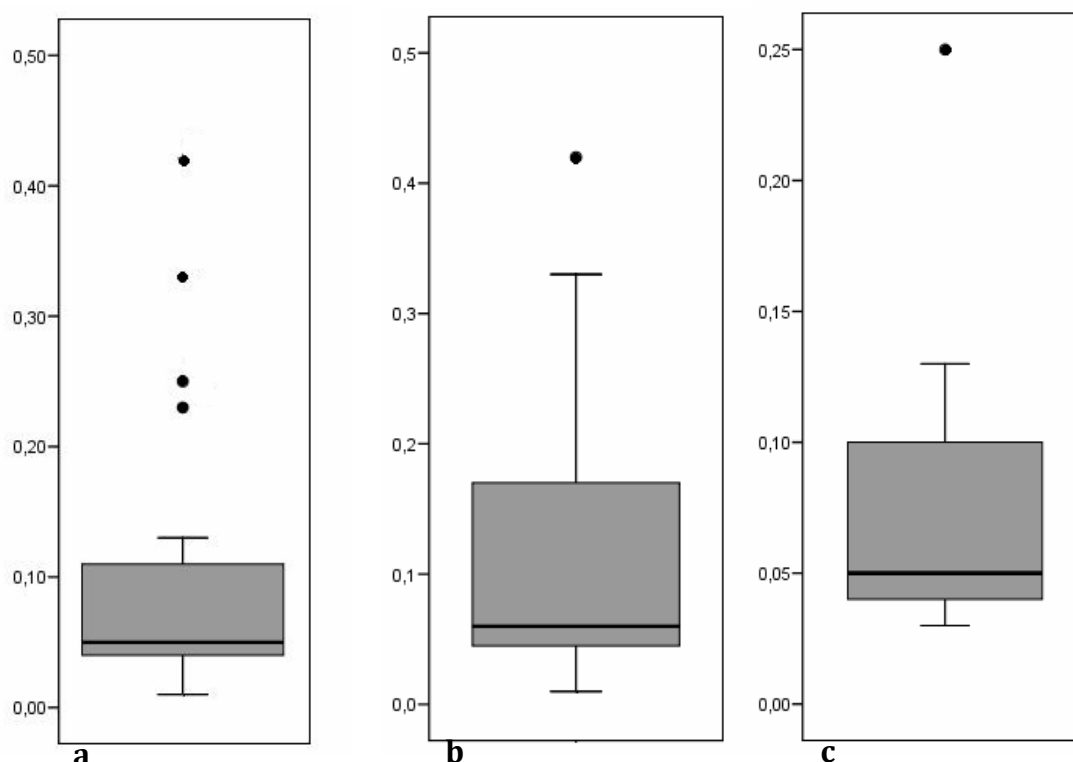


Figura 21 - *Boxplot* da concentração total de mercúrio para o peixe. a) Total; b) Ria de Aveiro; c) Oceano Atlântico.

Uma vez que a Ria de Aveiro foi, durante muitos anos, local de descargas dos efluentes, entre outras, da fábrica de cloro-soda situada em Estarreja, há a probabilidade de o peixe se encontrar contaminado. Sendo o consumo deste uma das principais vias de entrada de mercúrio no ser humano, é importante verificar até que ponto o peixe que está a ser vendido no mercado e que é proveniente da Ria, está a contribuir para os níveis de mercúrio na população. Por outro lado, uma vez que, em geral, a população consome mais peixe capturado no mar, é importante avaliar se há diferenças relevantes entre os níveis de mercúrio nele encontrados e o peixe capturado na Ria de Aveiro.

O teste de Mann-Whitney ($U=84.5$; $p=0.316$) não demonstrou que haja diferenças significativas entre os dois locais de captura considerados (Ria de Aveiro e Oceano Atlântico). O valor médio encontrado para as amostras da Ria é ligeiramente superior, mas este resultado pode estar relacionado com características comportamentais do peixe capturado, já que a maioria das espécies da Ria analisadas

são “peixes de fundo” (*Solea solea*, *Pleuronectes platessa*), que, geralmente apresentam maior teor de mercúrio e de outros contaminantes, pelas características próprias da espécie.

Estudos efectuados anteriormente em organismos aquáticos provenientes da Ria de Aveiro demonstraram que, de facto, se podem encontrar elevados teores de mercúrio, superiores a 1 mg kg⁻¹, na zona mais contaminada da Ria de Aveiro, o Largo do Laranjo (Pereira *et al.*, 1997; Abreu *et al.*, 2000). Contudo, actualmente, a quantidade de peixe nesta zona tem vindo a diminuir, o que associado ao facto de a zona do Largo do Laranjo ser de difícil acesso, dificulta a pesca no local, pelo que dificilmente o peixe desta zona contaminada chega à população. Dados obtidos noutras zonas da Ria de Aveiro revelam concentrações de mercúrio mais baixas, indicando que a contaminação se encontra restrita apenas à área referida (Abreu *et al.*, 2000). Porém, é aconselhável continuar a fazer a biomonitorização das espécies capturadas em todas as zonas da Ria de Aveiro, já que esta é uma ferramenta fundamental para garantir a qualidade nutricional e a segurança do consumidor (Olivero *et al.*, 1997).

A fim de proteger a saúde pública foram fixados teores máximos para o mercúrio presente no peixe. Nenhuma das amostras excedeu a concentração máxima definida no Regulamento (CE) N.º 466/2001 da Comissão de 8 de Março de 2001⁽¹⁾ (0.5 mg kg⁻¹ peso fresco), nem a recomendação da FDA (1.0 mg kg⁻¹). Assim, à semelhança do verificado para os legumes, também o peixe não parece ser um elo de ligação entre o mercúrio existente no ambiente e a população.

⁽¹⁾ Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L77/1 de 16/3/2001, p.1

4.6. Cabelo

O principal objectivo deste trabalho era verificar o eventual impacto do mercúrio presente no ambiente na população de Estarreja, resultado de décadas de laboração da fábrica de cloro-soda do Complexo Químico local. A análise do cabelo é um método internacionalmente reconhecido para estimar a exposição humana ao mercúrio (Marc, 1981; Lacerda *et al.*, 1998). Este procedimento apresenta várias vantagens em relação à análise do sangue, uma vez que é não invasivo, menos complexo do ponto de vista analítico, de fácil colheita, manipulação e preservação da amostra e fornece informação relevante sobre a exposição, reflectindo a concentração de mercúrio no sangue no momento em que o cabelo foi formado (Williams *et al.*, 2000; Suzuki *et al.*, 2004). Assim, e tendo em conta que uma vez incorporado no cabelo o mercúrio permanece inalterado, este é um excelente indicador da exposição prolongada a este contaminante, pelo que foi o processo escolhido para fazer a avaliação da exposição da população de Estarreja. O tratamento estatístico dos resultados encontra-se na Tabela 20. Existem alguns factores que podem influenciar os resultados, tais como o sexo ou a idade, pelo que se torna importante determinar a contribuição destes nos resultados encontrados (Tabela 21).

Tabela 20 – Estatística descritiva dos resultados relativos à concentração de mercúrio no cabelo da população de Estarreja.

		Hg (mg.kg ⁻¹)
Total	N	45
	Média	1.5
	Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 1.8
		Limite inferior 1.2
	Mediana	1.3
	Desvio padrão	0.9
	Variância	0.82
	Mínimo	0.090
	Máximo	4.2
Mulheres	N	26
	Média	1.6
	Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 1.9
		Limite inferior 1.2
	Mediana	1.4
	Desvio padrão	0.9
	Variância	0.85
	Mínimo	0.090
	Máximo	4.2
Homens	N	19
	Média	1.4
	Intervalo de 95% de confiança	Limite superior 1.8
		Limite inferior 0.94
	Mediana	1.3
	Desvio padrão	0.9
	Variância	0.82
	Mínimo	0.19
	Máximo	3.4

Tabela 21 – Determinação da influência de algumas variáveis na concentração de mercúrio no cabelo.

Teste Mann-Whitney		Coeficiente de Correlação	
	Sexo	Idade	Peixe
Cabelo	p=0.85	r=0.36	r=0.38
		p=0.015	p=0.011

A concentração de mercúrio total no cabelo dos habitantes de Estarreja variou entre 0.090 – 4.2 mg kg⁻¹ (média 1.5 mg kg⁻¹; mediana 1.3 mg kg⁻¹). No caso dos homens (n=19), foi encontrado um valor médio de 1.4 mg kg⁻¹, enquanto no caso das mulheres foi determinado um valor médio de 1.6 mg kg⁻¹ (n=26) (Tabela 20 e Figura 22). Apesar de esta ideia não ser muito consensual, alguns estudos referem acentuadas diferenças entre os níveis de mercúrio encontrados no sexo masculino e o sexo feminino. Diferenças entre sexos foram encontradas por Yasutake *et al.* (2003), Williams *et al.* (2000), Dickman *et al.* (1998) ou Batista *et al.* (1996), mas no caso da população de Estarreja, o teste de Mann-Whitney (p=0.85) não permitiu demonstrar que haja diferenças significativas entre indivíduos do sexo masculino e feminino. A mesma conclusão foi observada por Kosatsky *et al.* (2000), Olivero *et al.* (2002) e Mortada *et al.* (2002).

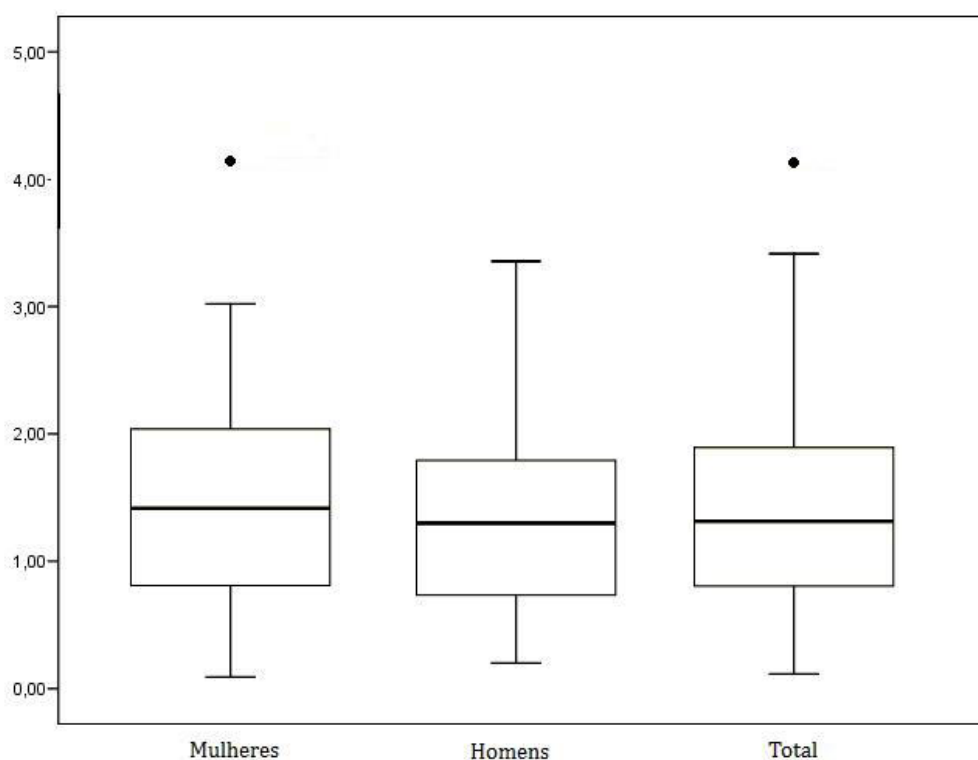


Figura 22 – Boxplot da concentração de mercúrio total no cabelo para a totalidade dos resultados e para os subgrupos Homens e Mulheres.

O coeficiente de correlação da concentração de mercúrio com a idade é significativo ($r=0.36$; $p=0.015$) mas não é muito elevado, o que não permite afirmar que há a dependência da concentração de mercúrio com a idade verificada por outros autores. De acordo com estudos de biomonitorização efectuados por *Hac et al.* (1996), *Hornig* (1999) e *Dickman et al.* (1998), a influência da idade na concentração de mercúrio no cabelo costuma ser, geralmente, mais acentuada, uma vez que existe o efeito de acumulação ao longo do tempo. Tendo em consideração que este estudo abrangeu uma faixa etária bastante alargada (15 aos 74 anos, média=41 anos), esperava-se que a idade tivesse uma contribuição mais expressiva nos resultados.

Tal como já foi referido várias vezes ao longo deste trabalho, um dos factores que mais contribui para os níveis de mercúrio no ser humano é o consumo de peixe, sendo, à partida, tanto maior a concentração encontrada quanto mais vezes

este alimento for consumido. No Anexo V são apresentados dados referentes ao consumo semanal de peixe associado a cada dador de amostra de cabelo. Embora a análise às amostras das diversas espécies de peixe recolhidas no âmbito deste estudo tenha permitido verificar que este não apresenta níveis de mercúrio preocupantes, existe sempre o risco de bioacumulação no ser humano. Assim, era esperado que as concentrações mais altas de mercúrio pertencessem a pessoas com maior consumo de peixe, mas isto não se verifica (Figura 23). O coeficiente de correlação entre o consumo de peixe e a concentração de mercúrio no cabelo, apesar de ser significativo ($r=0.38$; $p=0.011$), não é elevado, não permitindo afirmar que existe influência relevante do consumo de peixe nos teores de mercúrio encontrados na população de Estarreja. O baixo consumo semanal de peixe entre a população estudada (em média, apenas são feitas 5 refeições de peixe por semana) pode justificar a baixa correlação encontrada.

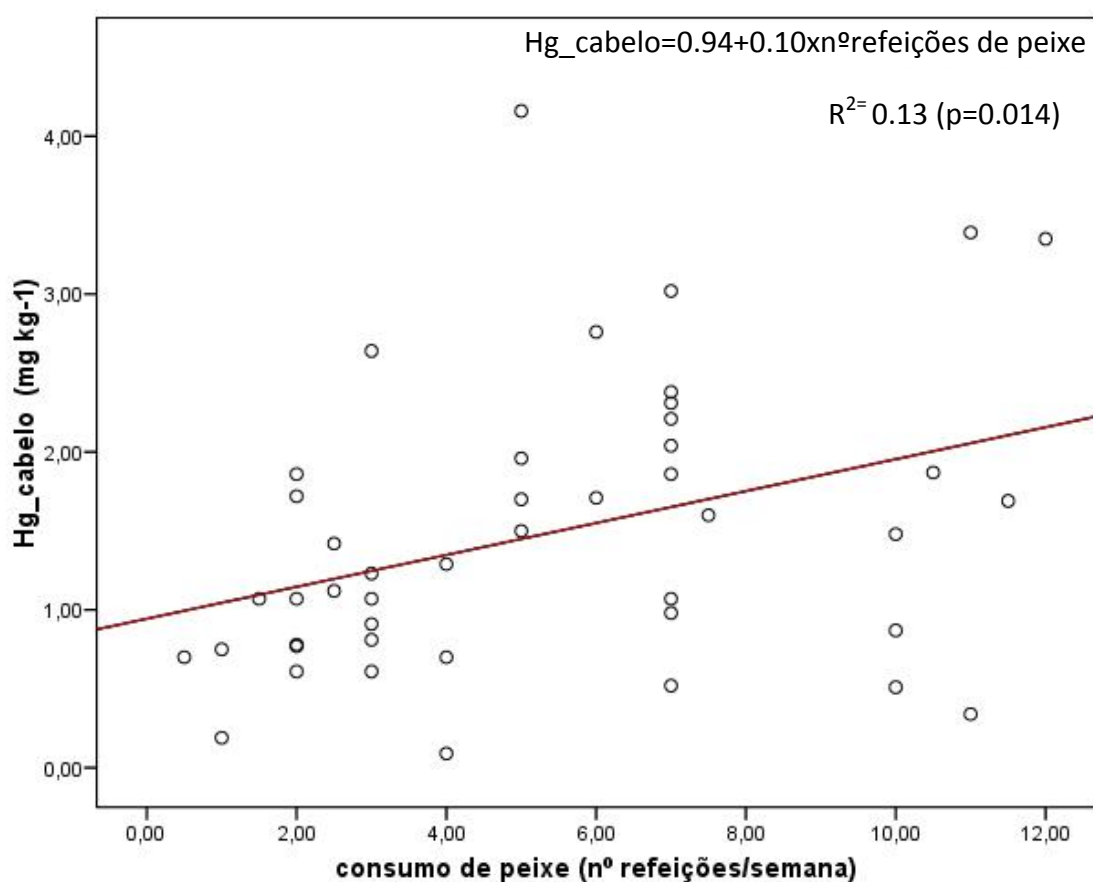


Figura 23 – Relação entre o número de refeições de peixe por semana e a concentração de mercúrio no cabelo.

Actualmente, não existe um consenso acerca dos níveis de exposição ao mercúrio considerados seguros. Em 2001, a EPA adoptou como dose de referência (RfD) 0.1 µg de metilmercúrio/kg massa corporal/dia. Este valor é o limite abaixo do qual não se verificam efeitos no desenvolvimento neurológico das crianças, associados com a exposição *in utero*. A RfD adoptada pela EPA está associada a uma concentração de mercúrio no cabelo de 1.0 mg kg⁻¹ (USEPA, 2005). Da população considerada neste trabalho, 36% (n=16) encontra-se abaixo desta dose de referência. A percentagem de pessoas cujos níveis de mercúrio se encontram entre 1–2 mg kg⁻¹ (n=19) e acima de 2 mg kg⁻¹ (n=10) é 42 e 22%, respectivamente.

O “Joint FAO/World Health Organization (WHO) Expert Committee on Food Additives” (JECFA) (FAO/WHO, 2006), baseando-se em estudos feitos nas Ilhas Seychelles e Faroe, estabeleceu uma concentração de referência para o nível de metilmercúrio no cabelo de mulheres grávidas. Este Comité recomenda que esta se encontre abaixo de $14 \mu\text{g g}^{-1}$, para que não se verifiquem efeitos adversos no feto. Nenhum dos dados de cabelo deste estudo excedeu esta *guideline*.

Apesar de viver perto de uma antiga fonte de mercúrio e tendo, durante anos, sido sujeita à exposição a este metal, a população local de Estarreja não apresenta actualmente sinais evidentes de contaminação. Presentemente, pode considerar-se que a população de Estarreja não está a ser afectada pelo mercúrio que ainda permanece no ambiente.

Não foram encontrados muitos dados referentes à concentração de mercúrio em outros grupos da população Portuguesa, com excepção dos indicados na Tabela 22. Como o estudo efectuado por Reis *et al.*, 2007 usou sangue como biomarcador, não se pode estabelecer uma comparação directa com os dados deste estudo, já que o sangue apenas reflecte o nível de mercúrio presente no momento da colheita. De um modo geral pode admitir-se que os valores de mercúrio determinados no cabelo da população de Estarreja são cerca de 200 vezes superiores aos determinados por estes autores, o permite admitir a influência da presença da fábrica de cloro-soda na população de Estarreja. Em relação aos valores determinados por Renzoni *et al.* (1998), estes são cerca de dez vezes superiores aos encontrados em Estarreja, mas, no primeiro caso, os autores identificaram uma clara influência do consumo de peixe nos níveis de mercúrio encontrados na população.

Os valores obtidos na análise de mercúrio no cabelo da população de Estarreja foram comparados com outros mencionados em estudos recentes (Tabela 22). A concentração média de mercúrio encontrada neste trabalho é comparável à verificada em populações do Sul de Itália e em Minamata (Japão) e inferior à mencionada para as populações do Camboja e do Kuwait. Nos últimos dois países foi identificado o consumo de peixe com elevada concentração de mercúrio como factor determinante para a presença do metal na população.

Tabela 22 – Teores de mercúrio na população Portuguesa e em outros países.

Local	Biomarcador/unidade	Média	Mediana	Intervalo	Descrição da população	Referência
Madeira	Cabelo (mg kg ⁻¹)	10	8.6	1.9 - 43	Mulheres grávidas que consomem peixe e marisco do Mar Mediterrâneo	Renzoni <i>et al.</i> , 1998
Madeira	Sangue (µg dL ⁻¹)				População que reside a uma distância inferior a 5 km de uma incineradora	Reis <i>et al.</i> , 2007
1º período observacional		0.8	0.5	0.1 – 4.4		
2º período observacional		0.3	0.2	0.1 – 1.3		
Lisboa	Sangue (µg dL ⁻¹)				População que reside a uma distância inferior a 5 km de uma incineradora	Reis <i>et al.</i> , 2007
1º período observacional		1.1	0.9	0.2 – 4-6		
2º período observacional		0.5	0.4	0.1 - 2.1		
3º período observacional		0.3	0.3	0.1 – 1.2		
Camboja	Cabelo (mg kg ⁻¹)	3.1	2.5	0.54–190	a)	Agusa <i>et al.</i> , 2005
Sul de Itália	Cabelo (mg kg ⁻¹)	0.64	0.57	0.22 – 3.4	População consumidora de peixe.	Díez <i>et al.</i> , 2008

Local	Biomarcador/unidade	Média	Mediana	Intervalo	Descrição da população	Referência
Minamata, Japão	Cabelo (mg kg ⁻¹)	1.8	c)	0.090-11	a)	Yasutake <i>et al.</i> , 2003
Doha, Kuwait	Cabelo (mg kg ⁻¹)	4.2 2.6	a)	a)	Pescadores Controlo	Al-Majed <i>et al.</i> , 2000

a) Informação não disponibilizada.

5. Discussão de resultados

Devido às actividades antropogénicas, nas quais se incluem a indústria que produz cloro e soda, o transporte anual de mercúrio para os terrenos agrícolas e para outros ecossistemas tem sido cada vez maior e mais preocupante (Patra *et al.*, 2000). Estima-se que no ano 2000 a concentração média global de mercúrio nos terrenos agrícolas fosse de 39 kg km⁻² (Han *et al.*, 2002). A presença desta quantidade considerável de mercúrio em terrenos agrícolas contribui para uma contaminação generalizada de toda a cadeia alimentar (Zhou *et al.*, 2008). Assim, é relevante estudar a incorporação deste metal na cadeia alimentar, principalmente em zonas próximas a fontes de emissão de mercúrio, como é o caso de Estarreja.

Apesar de, nas últimas duas décadas, vários estudos terem sido desenvolvidos no sentido de avaliar o estado de contaminação com mercúrio no ambiente aquático da Ria de Aveiro (Tabela 5), o trabalho aqui apresentado é o primeiro estudo integrado dos vários compartimentos ambientais que rodeiam a fábrica de cloro-soda de Estarreja.

Até à data, Portugal não tem definido um plano de gestão e reabilitação de solos contaminados ou de estudo do risco que estes constituem. Pelo contrário, a questão do risco para a saúde pública e ecossistemas, associado à contaminação dos solos tem levado a sérios debates em diversos países, tais como Reino Unido, Holanda, Espanha, Canadá e EUA, especialmente na última década. Petts *et al.* (1997) descreveram a relação Fonte - Vias de exposição - Receptor como o processo essencial para estudar, compreender e gerir os riscos que provêm de solos contaminados e sugerem a sua aplicação para determinar as medidas a tomar em relação aos locais contaminados.

As vias de exposição (directas ou indirectas) correspondem ao processo pelo qual os contaminantes, mercúrio neste caso, podem ser transferidos para o receptor e outros alvos em potencial. No caso deste trabalho, o ser humano foi considerado o receptor. De acordo com Petts *et al.* (1997), mesmo que os contaminantes estejam presentes acima da concentração aceitável, não haverá qualquer risco se não existir

nenhuma via de exposição pela qual o contaminante atinja directamente o receptor ou o sistema em redor. Também Nathanail *et al.* (2005) descreveram um método determinístico para estabelecer uma relação entre solos contaminados e o risco para a saúde Humana que adopta a estrutura Fonte - Vias de exposição - Receptor.

Neste trabalho foi aplicada esta relação como meio para avaliar possíveis causas de exposição e os riscos associados para a população de Estarreja, como consequência da exposição prolongada a uma fonte de mercúrio. As principais vias de exposição consideradas incluem ingestão directa e indirecta de solo e pó, inalação de vapores provenientes do solo, consumo de água contaminada, vegetais (caseiros ou adquiridos) e peixe. Embora não considerado neste estudo, o consumo de carne é também uma importante via de exposição e que pode resultar de animais contaminados pelo mercúrio presente em forrageiras. O cabelo foi o indicador de eleição para avaliar a exposição ao mercúrio que a população de Estarreja (receptor) está a ter.

Pela análise da Figura 24 torna-se evidente que uma contaminação significativa resultou de laboração da fábrica de cloro-soda instalada no Complexo Químico de Estarreja, já que esta emitiu toneladas de mercúrio durante as décadas em que utilizou células de mercúrio. E embora o processo que envolve a utilização de células de mercúrio tenha sido completamente substituído em 2002 por tecnologias mais “limpas”, o mercúrio emitido permanece acumulado tanto no ambiente aquático, como no terrestre.

A emissão de efluentes líquidos, em especial antes de 1975 foi, provavelmente a principal via de contaminação do sistema lagunar da Ria de Aveiro. O mercúrio transportado nas valas encontra-se agora acumulado nos sedimentos da Ria, maioritariamente no Largo do Laranjo. Este estudo revelou que, apesar da contaminação verificada no peixe deste local, este não constitui qualquer risco para a população de Estarreja, já que, dado o difícil acesso à área mais contaminada, o que exige um grande esforço de pesca, não está disponível peixe em grande quantidade oriundo do Largo do Laranjo. O peixe da Ria de Aveiro que efectivamente chega à população, tem níveis de mercúrio semelhantes aos encontrados para peixe do Atlântico Norte e que são inferiores ao limite permitido

na legislação Portuguesa. Contudo, esta situação deve ser monitorizada para garantir que, no futuro, peixe do Largo do Laranjo não chega à população ou que os sedimentos contaminados não atingem outras zonas da Ria, permitindo que o peixe apresente níveis de mercúrio preocupantes.

À semelhança do peixe, também o consumo de vegetais não parece ser uma via de exposição ao mercúrio para a população, já que os níveis encontrados nos legumes cultivados em terrenos circundantes ao Complexo Químico de Estarreja são baixos e comparáveis aos encontrados em legumes cultivados noutras áreas. Apesar dos solos se encontrarem contaminados, os legumes não parecem absorver o mercúrio do solo. Como a concentração de mercúrio determinada nos legumes é baixa, a deposição atmosférica também não parece ser um factor influente.

Este trabalho também demonstrou que a espécie forrageira em estudo (*Lolium perenne*) tem a particularidade de acumular nos seus tecidos o mercúrio em função da concentração do metal presente no solo. Estas plantas podem ser uma via indirecta de exposição para o ser humano, já que este, ao ingerir produtos provenientes de animais contaminados pelo consumo destas plantas, pode ser afectado. Ou seja, estando o *Lolium perenne* na base da cadeia alimentar, o mercúrio nele presente pode ser transferido e acumulado ao longo da cadeia, chegando, eventualmente ao topo (ser humano).

Os baixos valores de mercúrio encontrados no cabelo da população local, permitem inferir que os habitantes de Estarreja não estão actualmente a ser afectados pelo mercúrio que ainda está presente no ambiente. Apesar de viverem junto a uma antiga fonte de mercúrio e, possivelmente terem sido sujeitos a exposição no passado, este estudo não revela nenhuma evidência dessa influência na população.

Não obstante, é fortemente recomendado que toda e qualquer prática agro-pecuária na área contaminada da Vala de S. Filipe seja suspensa e o acesso à vala proibido. Do mesmo modo, devem ser estudados os impactos que as restantes valas (Vala do Canedo e Vala da Breja) possam estar a ter na qualidade do solo e do ecossistema em geral. A fim de tornar estes solos seguros e economicamente mais

rentáveis podem ser accionados projectos de descontaminação e recuperação dos mesmos. Um estudo efectuado por Haidouti (1997) demonstrou que a aplicação de zeólitos naturais reduz significativamente a concentração de mercúrio nas folhas (até 86%) e raízes (máximo 58%) de *Lolium perenne*. O mesmo autor descreve que a utilização dos zeólitos, ao reduzir a absorção do mercúrio pelas plantas, restringe a estrada deste contaminante na cadeia alimentar.

Não é conhecido nenhum estudo referente aos efeitos das emissões atmosféricas de mercúrio na saúde humana da população local, durante os anos de utilização de células de mercúrio na produção. Actualmente, estas emissões não devem ser significativas e, no que diz respeito à sua influência no ambiente terrestre, tanto na qualidade dos solos como das plantas, os resultados apontam para que o factor fundamental tenha sido o transporte de efluentes líquidos ao longo dos campos e não a deposição de partículas atmosféricas. De qualquer maneira, seria recomendável estudar a qualidade do ar, em particular no que diz respeito ao mercúrio e o seu impacto no ambiente e saúde pública, já que, se o metal se encontrar presente no ar, tanto na forma gasosa como na forma particulada, pode constituir uma via de exposição para a população.

Tendo em consideração as concentrações de mercúrio observadas nas amostras de plantas e solos, seria interessante efectuar uma investigação detalhada acerca da biodisponibilidade e do mecanismo de absorção do mercúrio presente no solo para as plantas, sendo que estes resultados podem fornecer informações relevantes para a compreensão do mecanismo de entrada do mercúrio nos tecidos vegetais noutras áreas contaminadas.

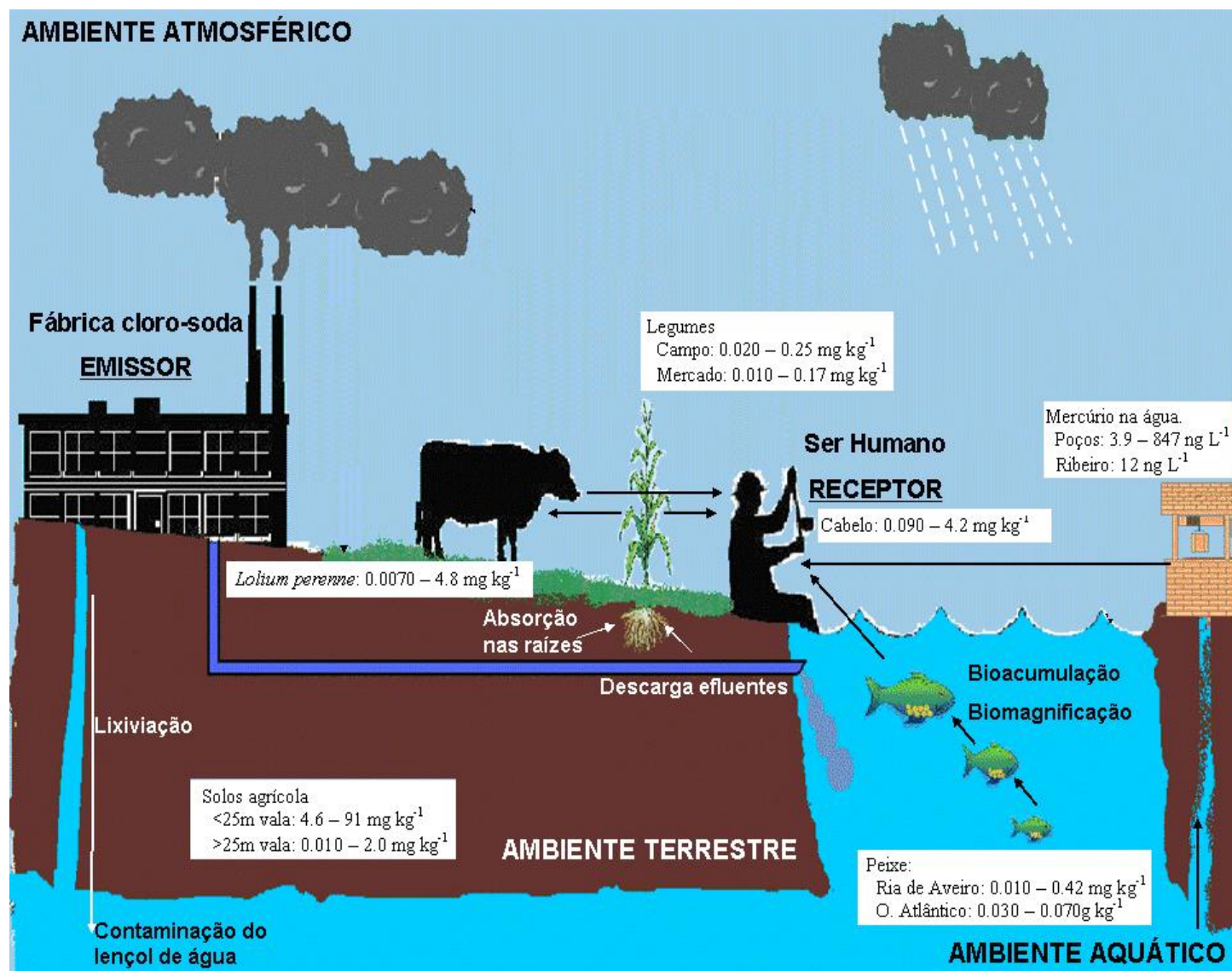


Figura 24 – Compilação dos resultados encontrados.

6. Conclusão

Estima-se que durante as décadas de 1950-90, cerca de 27 toneladas de mercúrio tenham sido despejadas na Ria de Aveiro e que, aproximadamente 74% esteja confinada no Largo do Laranjo (Nunes *et al.*, 2007). Tal como é esperado numa área que foi sujeita a emissões de mercúrio no passado, nos solos de Estarreja detecta-se também a presença de mercúrio, sendo que na maioria dos casos esta não é muito acentuada, com excepção de uma zona claramente identificada e delimitada. Observou-se que as concentrações mais altas de mercúrio se encontravam restritas à área envolvente à Vala de S. Filipe e que a presença destes elevados níveis se deve aos efluentes provenientes da fábrica de cloro-soda, já que esta vala foi, durante anos, usada para os transportar até à Ria de Aveiro. Como tal, as práticas agro-pecuárias devem ser proibidas nesta zona, de modo a evitar a absorção de mercúrio por parte das culturas e consequente entrada do metal na cadeia alimentar. No entanto, como já foi explicado, esta área de elevada contaminação está bem definida, verificando-se acentuada diminuição da concentração de mercúrio numa distância de apenas 25 m da Vala de S. Filipe. Do mesmo modo, também se verificou uma diminuição geral dos níveis de mercúrio com o aumento da distância à fonte emissora.

O objectivo deste trabalho foi verificar se o mercúrio está a ser incorporado ao longo da cadeia alimentar, estabelecendo uma relação entre a concentração deste metal nos alimentos e a sua presença/influência na população de Estarreja. Os resultados obtidos sugerem que os alimentos produzidos em Estarreja não constituem qualquer perigo para a saúde de quem os consome, uma vez que apenas foram encontrados níveis elevados do metal em solos e, em alguns casos, em plantas de forragem. Nem o peixe, nem os legumes apresentaram concentrações de mercúrio que possam por em causa a segurança do consumidor. Estas observações vêm de encontro aos resultados encontrados com a análise do cabelo da população de Estarreja, que não apresentou, em nenhum caso, níveis significativos de mercúrio.

Apesar do conhecido carácter poluidor da fábrica de cloro-soda de Esatrreja, apenas uma década após a cessação do uso de células de mercúrio na produção, no

ambiente terrestre o metal é apenas encontrado em áreas bem delimitadas, tal como acontece no ambiente aquático da Ria de Aveiro, facto pelo qual se justificam acções que permitam identificar e remediar estes solos, de modo a evitar a entrada do mercúrio na cadeia alimentar e o seu consumo pelo ser humano.

De um modo geral, este trabalho serviu não só para verificar a influência das emissões da fábrica de cloro-soda de Estarreja na cadeia alimentar, mas os dados obtidos permitem também ter um maior conhecimento da situação no ambiente terrestre, no que diz respeito à contaminação com mercúrio.

7. Bibliografia

- Abreu SN (1996). Modelação da Dispersão de Mercúrio no Esteiro de Estarreja. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade de Aveiro. Aveiro.
- Abreu SN, Pereira E, Vale C, Duarte AC (2000). Accumulation of Mercury in Sea Bass from a Contaminated Lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 40(4): 293-297.
- Adeniji A (2004) Bioremediation of arsenic, chromium, lead, and mercury. National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- Agusa T, Kunito T, Iwata H, Monirith I, Tana TS, Subramanian A, Tanabe S (2005). Mercury contamination in human hair and fish from Cambodia: levels, specific accumulation and risk assessment. *Environmental Pollution* 134(1): 79-86.
- Al-Majed NB, Preston MR (2000). Factors influencing the total mercury and methylmercury in the hair of the fishermen of Kuwait. *Environmental Pollution* 109: 239-250.
- Azevedo FA (2003). Toxicologia do mercúrio. RIMA. São Paulo. 274 pp.
- Babiarz CL, Hurley JP, Hoffmann SR, Andren AW, Shafer MM, Armstrong DE (2001). Partitioning of mercury and methylmercury to the colloidal phase in freshwaters. *Environment Science Technology* 35: 4773-4782.
- Batista A, Silva EF, Azevedo M, Sousa A, Fonseca EC (2002). Soil data analysis from central Portugal by Principal Component Analysis and geostatistical techniques. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 2(1): 15-25.
- Batista J, Schuhmacher M, Domingo JL, Corbella J (1996). Mercury in hair for a child population from Tarragona Province, Spain. *Science of the Total Environment* 193: 143-148.
- Bernaus A, Gaonaa X, Reeb DV, Valiente M (2006). Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant. Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geochemical characterisation of the area. *Analytica Chimica Acta* 565 73-80.
- Biester H, Müller G, Schöler HF (2002). Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I. *Science of the Total Environment* 284(1-3): 177-189.
- Biester H, Müller G, Schöler HF (2002b). Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Science of the Total Environment* 284: 191-203.
- Bisnoti MC, Jardim WF (2004). O Comportamento do Metilmercúrio no Ambiente. *Química Nova* 27(4): 593-600.

- Bueno MIMS (1990). Determinação de Traços de Mercúrio em Fluxo Contínuo, por Emissão Atômica em Plasma de Hélio de Baixa Potência. Tese de Doutorado. Departamento de Química Analítica. UNICAMP. Campinas.
- Caille N, Vauleon C, Leyval C, Morel JL (2004). Metal transfer to plants grown on a dredged sediment: use of radioactive isotope ^{203}Hg and titanium. *Science of the Total Environment* 341: 227-239.
- Carapuça HM, Válega M, Pereira E, Duarte AC (2004). Monitoring acid-volatile sulphide by a fast scan voltammetric method: application to mercury contamination studies in salt marsh sediments. *Analytica Chimica Acta* 524(1-2): 127-131.
- Clarkson T (1998). Human toxicology of mercury. *Journal of Trace Element Exposure Medicine* 11: 303-317.
- Coelho JP, Pereira ME, Duarte AC, Pardal MA (2005). Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65(3): 492-500.
- Coelho JP, Rosa M, Pereira E, Duarte A, Pardal MA (2006). Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 69: 629-635.
- Coelho JP, Nunes M, Dolbeth M, Pereira ME, Duarte AC, Pardal MA (2008a). The role of two sediment-dwelling invertebrates on the mercury transfer from sediments to the estuarine trophic web. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* In Press, Corrected Proof.
- Coelho JP, Reis AT, Ventura S, Pereira ME, Duarte AC, Pardal MA (2008b). Pattern and pathways for mercury lifespan bioaccumulation in *Carcinus maenas*. *Marine Pollution Bulletin* In Press, Corrected Proof.
- Cooper CM, Gillespie W (2001). Arsenic and mercury concentrations in major landscape components of an intensively cultivated watershed. *Environmental Pollution* 111: 67-74.
- Costa C, Jesus-Rydy C (2001). Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja - Portugal. *Engineering Geology* 60(1-4): 39-47.
- Dickman MD, Leung CKM, Leong MKH (1998). Hong Kong male subfertility links to mercury in human hair and fish. *The Science of the Total Environment* 214(1-3): 165-174.
- Díez S, Montuori P, Pagano A, Sarnacchiaro P, Bayona JM, Triassi M (2008). Hair mercury levels in an urban population from southern Italy: Fish consumption as a determinant of exposure. *Environment International* 34: 162-167.
- Ericksen JA, Gustin MS, Schorran DE, Johnson DW, Lindberg SE, Coleman JS (2003). Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment* 37: 1613-1622.

- EuroChlor (1998). Mercury process for making chlorine. EuroChlor – Representing the chlor-alkali industry. Agosto de 1998. Bruxelas (Bélgica).
- Fang F, Wang Q, Li J (2004). Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in North-eastern China: source, cycle and fate. *Science of the Total Environment* 330: 159-170.
- FAO/WHO (2006). Summary and conclusions of the sixty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 20–29 June 2006. JECFA/61/SC 2006. Último acesso em April, 2008. <http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/JECFA-PTWI.htm>.
- Feng X, Li P, Qiu G, Wang S, Li G, Shang L, Meng B, Jiang H, Bai W, Li Z, Fu X (2008). Human Exposure To Methylmercury through Rice Intake in Mercury Mining Areas, Guizhou Province, China. *Environmental Science Technology* 42(1): 326-332.
- Ferreira MMSI (1993). Mercúrio em solos da área do complexo químico de Estarreja. Tese de Mestrado. Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro. Aveiro.
- Fitzgerald WF, Engstrom DR, Mason RP, Nater E (1998). The case of atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science and Technology* 32: 1-7.
- Grandjean P, Landrigan PJ (2006). Developmental neurotoxicity of industrial chemicals. *The Lancet* 368(9553): 2167-2178.
- Greger M, Wang Y, Neuschütz C (2005). Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. *Environmental Pollution* 134: 201-208.
- Hac E, Krechniak J (1996). Mercury content in human kidney and hair *Toxicology Letters* 88(1): 56-57.
- Haidouti C (1997). Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *Science of the Total Environment* 208(1-2): 105-109.
- Hall A, Caldeira MTM, Lucas MFB (1985). Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro. *Jornadas da Ria. Câmara Municipal de Aveiro* 1: 103-125.
- Hall A, AC AD, Caldeira M, Lucas M (1987). Source and sinks of mercury in the costal lagoon of Aveiro, Portugal. *Science of the Total Environment* 64: 75-87.
- Han FX, Banin A, Su Y, Monts DL, Plodinec MJ, Kingery WL, Triplett GB (2002). Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften* 89: 497-504.
- Heaven S, Ilyushchenko MA, Kamberov IM, Politikov MI, Tanton TW, Ullrich SM, Yanin EP (2000). Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplains soils and riverbank silt deposits. *Science of the Total Environment* 260(1-3): 45-55.

- Higuerasa P, Oyarzunb R, Biester H, Lillod J, Lorenzo S (2003). A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*(80): 95-104.
- Hornig JF (1999). *Social and Environmental Impacts of the James Bay Hydroelectric Project*. McGill-Queen's University Press. 169 pp.
- Inácio M, Pereira V, Pinto M (1998). Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal). *Geoderma* 85: 325-339.
- Jackson T (1991). Biological and environmental control of mercury accumulation by fish in lakes and reservoirs of Northern Manitoba, Canada. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* 48: 2449-2470.
- Jing YD, He ZL, Yang XE (2007). Effect of pH, organic acids and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* 69: 1662-1669.
- Kosatsky T, Przybysz R, Armstrong B (2000). Mercury exposure in Montrealers who eat St. Lawrence River sportfish. *Environmental Research* 84: 36-43.
- Kot F, Matyushkina L (2002). Distribution of mercury in chemical fractions of contaminated urban soils of Middle Amur, Russia. *Journal Environmental Monitoring* 4(5): 803-808.
- Kudo A (1992). Natural and artificial mercury decontamination – Ottawa River and Minamata Bay (Yatsushiro Sea). *Water Science & Technology* 26(11): 217-226.
- Lacerda L, Salomons W (1998). *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?* Springer-Verlag. Berlin. 146 pp.
- Li P, Feng X, Qiu G, Shang L, Wang S (2008). Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China. *Science of the Total Environment* 395(2-3): 72-79.
- Lindberg SE, Meyers TP, Taylor GE, Turner RR, Schroeder WH (1992). Atmosphere-surface exchange of mercury in a forest: results of modeling and gradient approaches. *Journal of Geophysical Research, D: Atmospheres* 97: 2519–2528.
- Lodenius M (1995). Mercury in terrestrial ecosystems: a review. In: C. Watras and J. Huckabee (Eds.), *Mercury Pollution Integration and Synthesis*. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, 343-354 pp.
- Manta D, Angelone M, Bellanca A, Neri R, Sprovieri M (2002). Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the Total Environment* 300(1-3): 229-43.
- Marc (1981). *Health Effects of Methylmercury* In: J. K. Piotrowski and M. J. Inskip (Eds.), *Monitoring and Assessment Research Centre*, University of London (MARC Report Number 24), Londres, 82 pp.
- Maserti BE, Ferrara R (1991). Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex. *Water, Air, and Soil Pollution* 56: 15-20.

- Mayasa (2001). Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio. Minas de Almadén y Arrayanes. Último acesso em 15 de Janeiro, 2008. <http://www.chem.unep.ch/MERCURY/2001-gov-sub/sub78govatt2.pdf>.
- Melamed R, Villas-Bôas RC (2002). Mecanismos de interação Físico – química e mobilidade do Mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro. CETEM / MCT. Rio de Janeiro. 48 pp.
- Micaroni RCCM, Bueno MIMS, Jardim WF (2000). Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. Química Nova 23(4).
- Millán R, Gamarra R, Schmid T, Sierra MJ, Queijdo AJ, Sánchez DM, Cardona AI, Fernández M, Vera R (2006). Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). Science of the Total Environment 368: 79-87.
- Molina JA, Oyarzun R, Esbrí JM, Higuera P (2006). Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth. Environmental Geochemical Health 28: 487-498.
- Monterroso P, Abreu SN, Pereira E, Vale C, Duarte AC (2003). Estimation of Cu, Cd and Hg transported by plankton from a contaminated area (Ria de Aveiro). Acta oecologica 24: S351-S357.
- Mortada WI, Sobh MA, El-Defrawy MM, Farahat SE (2002). Reference Intervals of Cadmium, Lead, and Mercury in Blood, Urine, Hair, and Nails among Residents in Mansoura City, Nile Delta, Egypt. Environmental Research 90(2): 104-110.
- Mucci A, Lucotte M, Montgomery S, Plourde Y, Pichet P, Tra HV (1995). Mercury remobilization from flooded soils in a hydroelectric reservoir of northern Quebec, La Grande-2: results of a soil resuspension experiment. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science 52: 2507-2517.
- Myers GJ, Davidson PW (2000). Does methylmercury have a role in causing developmental disabilities in children? Environmental Health Perspective 108(S3): 413-420.
- Nascimento ES, Chasin AAM (2001). Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos. Série de Cadernos de Referência Ambiental 1: Centro de Recursos Ambientais, Salvador, Brasil.
- Nathanail P, McCaffrey C, Earl N, Foster ND, Gillett AG, Ogden R (2005). A Deterministic Method for Deriving Site-Specific Human Health Assessment Criteria for Contaminants in Soil. Human and Ecological Risk Assessment 11: 389-410.
- Nunes T, Casco P, Pereira ME, Duarte AC, Figueira E (2007). Mercury flux evaluation to the atmosphere in a contaminated area (Esteiro de Estarreja). Geophysical Research Abstracts 9: 10978.
- Olivero J, Navas V, Perez A, Solano B, Salas R, Vivas R, Arguello E (1997). Ninth International Symposium on Trace Elements in Man and Animals. National Research Council Canada. 171 pp.

- Olivero J, Johnson B, Arguello E (2002). Human exposure to mercury in San Jorge river basin, Colombia (South America). *The Science of the Total Environment* 289(1-3): 41-47.
- Ospar Commission (2006). Mercury Losses from the Chlor-Alkali Industry in 2004. In: *Hazardous Substances Series*. 37 pp.
- Panda KK, Lenka M, Panda BB (1992). Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a chloralkali plant. II Plant-availability, tissue-concentration and genotoxicity of mercury from agricultural soil contaminated with solid waste assessed in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Environmental Pollution* 76: 33-42.
- Pássaro DPFA, Costa AAM (1985). Poluição na zona de Estarreja – Convenção de Paris. *Jornadas da Ria. Câmara Municipal de Aveiro* 1: 61-70.
- Pato P, Válega M, Pereira E, Vale C, Duarte AC (2008). Inputs from a Mercury-Contaminated Lagoon: Impact on the Nearshore Waters of the Atlantic Ocean. *Journal of Coastal Research* 24(2): 28-38.
- Patra M, Sharma A (2000). Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review* 66: 379-422.
- Peltola P, Astrom M (2003). Urban Geochemistry: a multimedia and multielement survey of a small town in Northern Europe. *Environ Geochem Health* 25: 397-419.
- Pereira ME, Duarte AC, Millward GE (1995). Seasonal variability in mercury inputs into the Ria de Aveiro, Portugal. *Aquatic Ecology* 29(3): 291-296.
- Pereira ME, Duarte AC, Millward GE, Abreu SN, Reis MC (1997). Distribution of mercury and other heavy metals in the Ria de Aveiro. *Química Analítica I* 16(1): S31-S35.
- Pereira ME, Duarte AC, Millward GE, Abreu SN, Vale C (1998). An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal). *Water Science and Technology* 37(6-7): 125-130.
- Petts J, Cairney T, Smith M (1997). Risk-based contaminated land investigation and assessment. Wiley. Chichester. 334 pp.
- Pio CA, Costa MJ, Borrego CA (1986). Atmospheric mercury in an industrialized region. In: *Proceedings of the International Conference on Chemicals in the Environment*. Lisbon, Portugal. 123-128.
- Ramalhosa E (2006a). Mercury cycling between the water column and surface sediments in a contaminated area. *Water Research* 40: 2893-2900.
- Ramalhosa E, Pato P, Monterroso P, Pereira E, Vale C, Duarte AC (2006b). Accumulation versus remobilization of mercury in sediments of a contaminated lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 52(3): 353-356.
- Reimann, Caritat (1998). Chemical elements in the environment: fact sheets for the geochemist and the environmental scientist. Springer. Berlin. 396 pp.

- Reis MF, Sampaio C, Brantes A, Aniceto P, Melim M, Cardoso L, Gabriel C, Simão F, Miguel JP (2007). Human exposure to heavy metals in the vicinity of Portuguese solid waste incinerators - Part 1: Biomonitoring of Pb, Cd and Hg in blood of the general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 210(3-4): 439-446.
- Renzoni A, Zino F, Franchi E (1998). Mercury levels along the food chain and risk of exposed populations. *Environmental Research* 77: 68-72.
- Rodrigues S, Pereira ME, Duarte AC, Ajmone-Marsan F, Davidson CM, Grčman H, Hossack I, Hursthouse AS, Ljung K, Martini C, Otabbong E, Reinoso R, Ruiz-Cortés E, Urquhart GJ, Vrščaj B (2006a). Mercury in urban soils: A comparison of local spatial variability in six European cities. *Science of the Total Environment* 368: 926-936.
- Rodrigues S, Pereira ME, Sarabando L, Lopes L, Cachada A, Duarte A (2006b). Spatial distribution of total Hg in urban soils from an Atlantic coastal city (Aveiro, Portugal). *Science of the Total Environment* 368: 40-46.
- Salomons W, Forstner U (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag. Berlin (Alemanha). 349 pp.
- Schroeder WH, Munthe J (1998). Atmospheric Mercury – An Overview,. *Atmospheric Environment* 32(5): 809-822.
- Southworth GR, Lindberg SE, Zhang H, Anscombe FR (2004). Fugitive mercury emissions from a chlor-alkali factory: sources and fluxes to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 38: 597-611.
- Souza J, Barbosa A (2000). Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. *Revista Química Nova na Escola* Dezembro: 3.
- Speedy AW (2001). FAO and pre-harvest food safety in the livestock and animal feed industry. WHO Consultation on Pre-Harvest Food Safety. F. Animal Production and Health Division, Rome. Berlin, Germany.
- Steinnes E (1995). Mercury. In: B. J. Alloway (Eds.), *Heavy metals in soils*, John Wiley & Sons, New York 384 pp.
- Suzuki T, Akagi H, Arimura K, Ando T, Sakamoto M, Satoh H, Naganuma A, Futatsuka M, Matsuyam A (2004) *Mercury Analysis Manual*. Ministry of the Environment. Japan.
- Tack FMG, Vanhaesebroeck T, Verloo MG, Rompaey KV, Ranst EV (2005). Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environmental Pollution* 134: 173-179.
- Tandi NK, Nyamangara J, Bangara C (2004). Environmental and potential health effects of growing leafy vegetables on soil irrigated using sewage sludge and effluent: A case of Zn and Cu. *Journal of Environmental Science Health B* 39(3): 461-472.
- Tijhuis L, Brattli B, Sæther OM (2002). A geochemical survey of topsoil in the city of Oslo, Norway. *Environmental Geochem Health* 24: 67-94.

- Ullrich S, Ilyushchenko M, Kamberov I, Tanton T (2007). Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: Sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh. *Science of the Total Environment* 381: 1-16.
- Ullrich SM, Ilyushchenko MA, Kamberov IM, Tanton TW (2007). Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: Sediment and water contamination of Lake Balkyldak and The River Irtysh. *Science of the Total Environment* 381: 1-16.
- UNEP (2002). Global Mercury Assessment Report. UNEP (United Nations Environment Programme) Chemicals, Geneva, Suíça. Último acesso em 5 de Novembro, 2007. www.chem.unep.ch/mercury7.
- USEPA (1997) Mercury Study Report to Congress. vol. I: Executive Summary: 12-27. US Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- USEPA (2005). Water Quality Criterion for the Protection of Human Health. Methylmercury 2005. Último acesso em Abril, 2008. <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/methylmercury/document.html>.
- Válega M, Abreu S, Pato P, Rocha L, Gomes A, Pereira M, Duarte A (2006). Determination of organic mercury in biota, plants and contaminated sediments using a thermal atomic absorption spectrometry method. *Water, Air and Soil Pollution* 174: 223-234.
- Wang D, Shi X, Wei S (2003). Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Science of the Total Environment* 304: 209-314.
- Watras CJ, Back RC, Halvorsen S, Hudson RJM, Morrison KA, Wente SP (1998). Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Science of the Total Environment* 219(2): 183-208.
- Weiss B (2000). Vulnerability of children and the developing brain to neurotoxic hazards. *Environmental Health Perspective* 108(S3): 375-381.
- Wiener JG, Krabbenhoft DP, Heinz GH, Scheuhammer M (2003). Ecotoxicology of mercury. In: D. J. Hoffman, B. A. Rattner, G. A. Burton and J. Cairns (Eds.), *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publications, Boca Raton, FL, 409-464 pp.
- Williams TM, Apostol AN, Miranda CR (2000). Assessment by hair analysis of mercury exposure among mining impacted communities of Mindanao and Palawan, The Philippines. *Environmental Geochemistry and Health* 22: 19-31.
- Winfrey MR, Rudd JWM (1990). Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes: a review. *Environmental Toxicology Chemistry* 9: 853-869.
- Yasutake A, Matsumoto M, Yamaguchi M, Hachiya N (2003). Current Hair Mercury Levels in Japanese: Survey in Five Districts. *The Tohoku Journal of Experimental Medicine* 199(3): 161-169.
- Zhou ZS, Wang SJ, Yang ZM (2008). Biological detection and analysis of mercury toxicity to alfalfa (*Medicago sativa*) plants. *Chemosphere* 70(8): 1500-1509.

ANEXOS

Anexo I - Caracterização das amostras de solo.

Amostra	Parâmetro avaliado				
	Hg	Fracção <2mm	pH	C total	C orgânico
	(mg kg ⁻¹)	(%)		(%)	(%)
L1 A2	0.32	92	4.8	2.4	2.2
L1 A3	0.55	92	4.8	3.3	2.9
L1 A4	0.88	89	4.4	3.1	3.2
L2 A1	0.37	70	5.0	3.0	2.6
L2 A2	0.54	46	6.9	4.0	3.3
L3 A2	0.44	89	6.7	3.2	2.4
L3 A3	0.64	69	4.8	3.8	2.9
L3 A4	0.65	75	4.9	3.1	3.0
L3 A5	0.42	95	5.0	3.1	3.4
L4 A1	0.35	74	5.1	5.7	3.0
L4 A2	0.12	69	4.1	3.6	3.4
L4 A3	0.65	77	5.2	3.5	3.2
L5 A1	0.25	76	5.5	3.4	2.3
L5 A2	0.40	90	5.1	3.3	2.8
L6 A1	0.75	73	4.9	3.3	2.7
L6 A2	0.81	87	4.5	3.3	2.7
L6 A3	0.60	70	4.9	3.3	4.9
L7 A2	0.46	99	5.4	2.0	1.9
L7 A3	0.52	96	4.9	2.4	1.9
L7 A4	0.43	96	4.8	2.5	2.0
L7 A5	0.44	98	4.6	2.2	2.1
L7 A6	0.19	98	4.9	2.4	2.1
L7 A7	0.35	90	4.8	2.4	2.2
L7 A8	0.27	99	4.7	2.4	2.0

Amostra	Parâmetro avaliado				
	Hg	Fracção <2mm	pH	C total	C orgânico
	(mg kg ⁻¹)	(%)		(%)	(%)
L7 A9	0.34	99	4.7	2.4	1.7
L7 A10	0.41	97	4.8	2.3	1.6
L7 A11	0.62	96	4.7	2.4	2.1
L7 A12	0.37	98	4.8	2.3	1.8
L7 A13	1.2	99	4.5	2.2	2.1
L7 A14	2.0	93	4.8	2.3	2.1
L7 A15	0.55	99	4.6	2.2	2.9
L7 A16	0.57	65	4.6	2.3	2.1
L7 A17	91	95	5.5	2.6	2.5
L7 A18	15	92	5.3	2.7	2.4
L7 A19	38	96	5.5	2.6	2.4
L7 A20	1.3	94	4.5	2.4	2.0
L7 A21	1.2	96	5.5	2.9	1.7
L7 A22	1.0	98	4.8	2.1	1.7
L7 A23	0.57	98	4.4	2.3	2.1
L7 A24	0.57	97	4.3	2.3	2.6
L7 A25	0.23	98	5.1	2.3	1.9
L7 A26	0.20	96	5.2	2.6	2.0
L7 A27	0.30	99	5.5	2.5	2.2
L7 A28	1.2	97	5.4	2.7	2.0
L7 A29	0.55	96	5.1	3.4	2.1
L7 A30	0.78	86	4.7	2.3	2.1
L7 A31	0.41	99	5.0	2.9	2.1
L8 A1	9.1	94	4.7	2.9	2.4
L8 A2	0.37	97	4.3	2.4	2.0
L8 A3	17	89	5.3	2.2	2.0

Amostra	Parâmetro avaliado				
	Hg	Fracção <2mm	pH	C total	C orgânico
	(mg kg ⁻¹)	(%)		(%)	(%)
L8 A4	1.1	93	4.8	2.7	1.4
L8 A5	0.90	98	4.7	2.4	2.0
L8 A6	14	93	4.7	2.2	1.9
L8 A7	1.1	98	5.1	2.4	2.3
L8 A8	0.30	98	4.4	2.5	1.6
L8 A9	0.35	97	4.5	2.1	1.9
L8 A10	70	85	6.0	2.2	1.9
L10 A3	7.9	98	4.9	3.1	2.2
L10 A4	1.1	95	4.2	4.4	2.5
L11 A1	0.030	93	5.4	2.4	2.0
L11 A3	0.020	98	6.1	2.2	1.8
L11 A5	0.020	97	6.7	2.3	1.2
L11 A7	0.040	97	7.0	2.1	1.9
L11 A10	0.020	98	7.0	1.6	1.2
L12 A1	0.10	97	4.4	3.3	2.5
L12 A3	0.080	99	4.1	3.2	1.5
L12 A5	0.010	97	5.0	3.8	2.6
L12 A7	0.090	97	4.3	2.8	2.8
L12 A8	0.080	95	4.2	2.8	2.9
L12 A10	0.080	98	4.7	3.1	2.3
L13 A1	0.11	94	4.6	3.2	1.5
L13 A3	0.010	97	4.7	2.7	2.1
L14 A2	1.0	94	5.6	2.5	2.5
L14 A3	19	94	5.1	2.9	3.3
L14 A4	0.42	91	4.5	2.8	2.4

Amostra	Parâmetro avaliado				
	Hg	Fracção <2mm	pH	C total	C orgânico
	(mg kg ⁻¹)	(%)		(%)	(%)
L14 A5	35	98	5.1	2.9	2.11
L14 A6	0.25	96	4.2	4.0	2.6
L14 A7	49	96	5.5	4.1	2.1
L14 A8	0.30	96	4.0	2.7	1.9
L14 A9	54	92	5.2	2.9	2.0
L14 A11	24	87	5.3	2.6	2.2
L14 A12	0.21	92	5.7	2.6	2.6
L14 A14	0.23	96	4.2	2.7	2.5
L14 A15	57	96	5.0	2.8	1.9
L14 A16	0.24	97	4.1	2.5	2.1
L14 A17	26	95	5.4	3.0	2.3
L14 A18	0.37	95	4.1	2.6	2.2
L14 A19	29	97	5.5	3.1	1.8
L14 A20	0.89	94	4.2	3.3	2.2
L14 A21	28	96	6.2	3.4	2.6
L14 A22	1.3	97	4.2	2.6	1.6
L14 A23	36	97	6.1	2.6	1.9
L14 A24	1.3	96	4.2	2.7	2.4
L14 A25	27	94	6.2	2.9	2.8
L14 A26	0.89	92	4.3	2.7	2.3
L14 A27	18	97	5.5	3.3	2.1
L14 A28	1.6	95	4.4	3.1	2.6
L14 A31	17	96	5.0	2.8	2.2
L14 A32	0.36	97	4.1	2.8	2.6
L14 A33	0.17	97	4.7	1.8	2.2
L14 A34	0.59	96	4.1	2.9	2.2

Amostra	Parâmetro avaliado				
	Hg	Fracção <2mm	pH	C total	C orgânico
	(mg kg ⁻¹)	(%)		(%)	(%)
L14 A35	0.14	91	4.5	2.2	1.9
L14 A36	0.50	95	4.3	3.1	2.2
L14 A37	0.17	95	4.2	2.2	2.1
L14 A38	0.38	88	3.9	2.9	2.6
L14 A39	0.16	95	4.2	2.1	1.9
L14 A40	0.27	97	4.2	2.6	2.2
L14 A42	0.41	97	4.2	2.4	1.9
L14 A43	0.14	98	4.6	2.3	2.4
L14 A44	0.31	98	4.1	2.7	1.9
L14 A45	0.32	98	4.7	2.2	2.2
L14 A46	0.32	97	4.1	3.0	2.4
L14 A47	0.19	95	4.1	2.3	2.0
L14 A48	0.25	95	4.4	2.4	2.0
L14 A49	0.12	94	4.3	2.2	2.0
L14 A50	0.12	93	4.5	2.4	2.2
L14 A51	0.17	90	5.0	2.4	2.3
L14 A52	0.17	94	4.8	2.4	2.1
L14 A53	0.19	97	4.5	2.4	2.0
L14 A54	0.19	96	5.0	2.8	2.2
L14 A55	0.09	94	4.9	2.3	2.0
L14 A56	0.090	95	4.7	2.5	2.0
L14 A58	0.54	91	6.3	2.9	2.5
L14 A59	0.16	96	4.4	2.6	2.2
L14 A60	0.25	95	4.8	2.5	2.2
L14 A61	0.16	96	5.0	2.3	2.1

Amostra	Parâmetro avaliado				
	Hg	Fracção <2mm	pH	C total	C orgânico
	(mg kg ⁻¹)	(%)		(%)	(%)
L14 A62	0.20	96	5.4	2.2	2.0
L14 A64	0.11	97	5.1	2.5	2.0
L14 A66	0.080	97	4.5	2.5	2.0
L14 A67	0.070	96	4.8	2.4	2.2
L14 A68	0.080	95	4.8	2.4	2.2
L14 A69	0.11	98	4.4	2.6	1.8
L14 A71	0.090	96	4.2	2.3	1.9
L14 A72	0.16	91	5.6	2.5	2.5
L15 A1	5.9	90	5.9	2.5	1.8
L15 A2	5.0	86	5.0	2.4	1.8
L15 A3	4.7	95	4.7	2.2	2.1
L15 A4	5.1	95	5.1	2.3	1.9
L15 A5	4.6	95	4.6	2.4	1.6

Anexo II - Concentração de mercúrio (mg kg⁻¹) nas amostras de *Lolium perenne*.

Amostra			Teor Hg		
			(mg kg ⁻¹)		
L1A1	parte aérea	0.033	L7A9	completo	0.031
	Raiz	0.033	L7A10	completo	0.039
L2A1	parte aérea	0.020	L7A11	completo	0.027
	Raiz	0.026	L7A12	completo	0.028
L3A2	parte aérea	0.031	L7A13	completo	0.096
	Raiz	0.073	L7A14	completo	0.12
L3A3	parte aérea	0.023	L7A15	completo	0.067
	raiz	0.022	L7A16	completo	0.039
L3A6	parte aérea	0.026	L7A17	completo	4.8
	raiz	0.047	L7A17C	parte aérea	0.74
L4A1	completo	0.037		raiz	1.4
L4A3	parte aérea	0.022	L7A18	completo	0.27
	raiz	0.063	L7A18B	parte aérea	0.49
L5A1	completo	0.030		raiz	1.3
L5A2	completo	0.040	L7A19	completo	1.6
L6A1	completo	0.060	L7A19A	parte aérea	0.37
L6A2	completo	0.10		raiz	0.71
L6A3	completo	0.036	L7A21	parte aérea	0.050
L7A3	completo	0.040		raiz	0.074
L7A4	parte aérea	0.064	L7A22	completo	0.070
L7A5	completo	0.036	L7A22J	parte aérea	0.070
L7A6	completo	0.040		raiz	0.35
L7A7	completo	0.038	L7A25	completo	0.030
L7A8	completo	0.034			
L8A1	parte aérea	0.15	L14A1	parte aérea	0.25
	raiz	0.88		raiz	0.50
L8A3	parte aérea	0.28	L14A10	parte aérea	0.093
	raiz	0.94		raiz	0.099
L10K	parte aérea	0.050	L14A13	parte aérea	0.48

	raiz	0.040		raiz	0.96
L11 A2	parte aérea	0.077	L14A29	parte aérea	0.46
	raiz	0.063		raiz	1.0
L11 A4	parte aérea	0.033	L14A30	parte aérea	0.080
	raiz	0.0073		raiz	0.16
L11 A6	parte aérea	0.10	L14A41	parte aérea	0.058
	raiz	0.042		raiz	0.011
L11 A8	parte aérea	0.080	L14A57	parte aérea	0.050
	raiz	0.042		raiz	0.082
L11 A11	parte aérea	0.056	L14A63	parte aérea	0.051
	raiz	0.037		raiz	0.031
L12A2	parte aérea	0.018	L14A65	completo	0.054
	raiz	0.041	L14A70	completo	0.014
L12A4	parte aérea	0.10	L15 A1	parte aérea	0.070
	raiz	0.036		raiz	0.19
L12A6	parte aérea	0.032	L16A1	parte aérea	0.23
	raiz	0.041		raiz	2.0
L12A9	parte aérea	0.041	L16A2	parte aérea	0.060
	raiz	0.021		raiz	0.060

Anexo III - Concentração de mercúrio (mg kg⁻¹) nos legumes (partes edíveis).

Amostra		Origem	Hg (mg kg ⁻¹)
V01 - Repolho	<i>Brassica oleracea capitata</i>	Mercado	0.010
V04 - Repolho	<i>Brassica oleracea capitata</i>	Mercado	0.010
V06 - Repolho	<i>Brassica oleracea capitata</i>	Mercado	0.040
V10 - Repolho	<i>Brassica oleracea capitata</i>	Mercado	0.070
V14 - Repolho	<i>Brassica oleracea capitata</i>	Mercado	0.070
V15 - Repolho	<i>Brassica oleracea capitata</i>	Mercado	0.070
V02- Espinafres	<i>Spinacia oleracea</i>	Mercado	0.040
V03- Espinafres	<i>Spinacia oleracea</i>	Mercado	0.080
V05- Espinafres	<i>Spinacia oleracea</i>	Mercado	0.17
V07- Espinafres	<i>Spinacia oleracea</i>	Mercado	0.10
V12- Espinafres	<i>Spinacia oleracea</i>	Mercado	0.10
V08 – Alface	<i>Latuca sativa</i>	Mercado	0.060
V09 – Alface	<i>Latuca sativa</i>	Mercado	0.070
V13 – Alface	<i>Latuca sativa</i>	Mercado	0.070
V11 – Agrião	<i>Nasturtium officinale</i>	Mercado	0.070

Amostra		Origem	Hg (mg kg ⁻¹)
V17 – Couve-galega	<i>Brassica oleracea acephala</i>	Campo	0.25
V18 – Couve-galega	<i>Brassica oleracea acephala</i>	Campo	0.070
V21 – Couve-galega	<i>Brassica oleracea acephala</i>	Campo	0.090
V22 – Couve-galega	<i>Brassica oleracea acephala</i>	Campo	0.080
V16 – Nabiça	<i>Brassica rapa</i>	Campo	0.020
V19 – Nabiça	<i>Brassica rapa</i>	Campo	0.11

Anexo IV - Caracterização das amostras de peixe (os resultados encontram-se agrupados em peixes capturados na Ria e no Oceano Atlântico).

Amostra		Local de captura	Local de compra	Comprimento (cm)	Massa (g)	% matéria seca	Hg (mg kg ⁻¹)
P01 - Taínha	<i>Chelon labrosus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	32	406	22	0.010
P23 - Taínha	<i>Chelon labrosus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	30	359	20	0.23
P27 - Taínha	<i>Chelon labrosus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	34	453	22	0.040
P02 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	28	328	22	0.010
P17 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	29	294	20	0.33
P22 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	29	398	18	0.42
P28 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	28	370	22	0.090
P29 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	26	298	22	0.11
P30 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	29	382	23	0.050

Amostra		Local de captura	Local de compra	Comprimento (cm)	Massa (g)	% matéria seca	Hg (mg kg⁻¹)
P03 - Rodovalho	<i>Scophthalmus rhombus</i>	Ria de Aveiro	Mercado	27	320	20	0.060
P04 – Linguado	<i>Solea solea</i>	Ria de Aveiro	Mercado	28	291	23	0.060
P24 – Saboga	<i>Alosa fallax</i>	Ria de Aveiro	Mercado	30	315	23	0.060
P05 - Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Peixeiro	21	122	21	0.030
P08 - Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Hipermercado	19	85	18	0.050
P11 - Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Hipermercado	24	194	22	0.25
P15 - Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Mercado	23	124	22	0.050
P19 – Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Mercado	21	89	19	0.040
P20 – Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Mercado	22	95	18	0.030
P25 - Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Mercado	22	111	20	0.050

Amostra		Local de captura	Local de compra	Comprimento (cm)	Massa (g)	% matéria seca	Hg (mg kg ⁻¹)
P26 - Carapau	<i>Trachurus trachurus</i>	Atlântico	Mercado	21	101	18	0.040
P06 – Dourada	<i>Sparus aurata</i>	Atlântico	Peixeiro	25	377	22	0.050
P07 - Cavala	<i>Scomber scombrus</i>	Atlântico	Peixeiro	34	390	25	0.040
P18 - Cavala	<i>Scomber scombrus</i>	Atlântico	Mercado	21	317	22	0.050
P21 - Cavala	<i>Scomber scombrus</i>	Atlântico	Mercado	32	235	23	0.11
P09 - Faneca	<i>Trisopterus luscus</i>	Atlântico	Hipermercado	15	65	15	0.040
P12 - Faneca	<i>Trisopterus luscus</i>	Atlântico	Hipermercado	18	84	18	0.030
P13 - Faneca	<i>Trisopterus luscus</i>	Atlântico	Mercado	19	90	19	0.090
P14 - Faneca	<i>Trisopterus luscus</i>	Atlântico	Mercado	20	97	23	0.13
P16 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Atlântico	Mercado	28	225	17	0.090

Amostra		Local de captura	Local de compra	Comprimento (cm)	Massa (g)	% matéria seca	Hg (mg kg ⁻¹)
P10 - Solha	<i>Platichthys flesus</i>	Atlântico	Hipermercado	30	329	27	0.11

Anexo V - Concentração de mercúrio (mg kg⁻¹) no cabelo da população de Estarreja e respectivos dados de caracterização dos dadores. Os resultados apresentados com desvio padrão correspondem a amostras cujo coeficiente de variação foi superior a 5.0 %.

Amostra	Dador				Consumo peixe ²	Hg (mg kg ⁻¹)
	Idade	Sexo	Profissão (a/r) ¹	Residência		
C01	24	m	Pintor automóveis	a Salreu	7	2,3
C02	67	m	Pintor	r Canelas	11	3.4
C03	69	m	Funcionário Quimigal (18anos)	r Salreu	2.5	1.4
C04	26	m	Agricultor	a Salreu	10	1.5
C05	53	m	Operador de máquinas (metalúrgica)	a Alb.-a-velha	7	1.9
C06	21	m	Operário fabril	a Canelas	7	0.52
C07	25	m	Encaregado de armazém (Ecoparque)	a Estarreja	10	0.51
C08	74	f	Operário fabril (fábrica refrigerantes)	r Estarreja	11.5	1.7
C09	68	m	Engenheiro químico (Uniteca)	r Estarreja	1	0.19
C10	15	m	Estudante	a Estarreja	11	0.34
C11	44	m	Metalo-mecânico	a Murtosa	4	1.3
C12	22	m	Feirante	a Estarreja	1.5	1.1
C13	52	m	Funcionário Público	a Estarreja	2	1.1
C14	61	m	Electricista	r Pardilhó	5	1.5
C15	47	m	Trolha	a Veiros	10	0.87
C16	36	m	Trolha	a Veiros	0.5	0.70 ± 0.04

Amostra	Dador				Consumo neixe ²	Hg (mg kg ⁻¹)
	Idade	Sexo	Profissão (a/r) ¹	Residência		
C17	20	m	Forrageiro	a Estarreja	1	0.75
C18	41	m	Bancário	a Murtosa	6	1.7
C19	55	m	Jardineiro	r Estarreja	12	3.4
C20	62	f	Funcionário Público (UA)	a Estarreja	3	1.1
C21	18	f	Operadora (Vulcano)	a Fermelã	4	0.70
C22	42	f	Contabilista	a Estarreja	3	2.6
C23	36	f	Doméstica	a Salreu	7	1.1
C24	65	f	Funcionário Público(CMEstarreja)	r Estarreja	7.5	1.6
C25	66	f	Funcionário Público	r Estarreja	3	1.2 ± 0.2
C26	62	f	Negócio próprio	r Veiros	5	4.2 ± 0.4
C27	27	f	Professora	a Ovar ²	3	0.81
C28	51	f	Professora	a Salreu	3	0.91
C29	24	f	Esteticista	a Veiros	2	0.77
C30	15	f	Estudante	a Estarreja	2	1.7
C31	23	f	Cabeleireira	a Pardilhó	2	0.61 ± 0.07
C32	38	f	Comerciante	a Pardilhó	2.5	0.92
C33	33	f	Empregada de balcão	a Estarreja	7	1.3
C34	48	f	Escriturária	a Salreu	7	3.0

Amostra	Dador				Consumo peixe ²	Hg (mg kg ⁻¹)
	Idade	Sexo	Profissão (a/r) ¹	Residência		
C35	51	f	Decoradora	a Estarreja	2	0.78
C36	49	f	Gerente comercial	a Estarreja	7	2.0
C37	32	f	Enfermeira	a Salreu	2	1.5 ± 0.34
C38	30	m	Manobrador / Condutor	a Fermelã	10.5	1.9
C39	31	f	Desempregada	a Fermelã	5	1.7
C40	45	f	Técnica de análises	a Veiros	4	0.090
C41	48	f	Educadora de Infância	a Estarreja	7	2.2 ± 0.1
C42	15	f	Estudante	a Veiros	7	0.98 ± 0.04
C43	28	f	Assistente Social	a Ovar	3	0.61
C44	46	f	Técnica de produção (Dow)	a Estarreja	6	2.8
C45	47	f	Cabeleireira	a Estarreja	5	2.0

¹a=Activo; r= Reformado

m=masculino; f=feminino

²Número médio de refeições de peixe por semana